

Titre: Élaboration d'encre biosourcées pour un procédé industriel de
décoration de verres de table

Auteur: Romain Puchois

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Puchois, R. (2013). Élaboration d'encre biosourcées pour un procédé industriel
de décoration de verres de table [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1268/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1268/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Charles Dubois
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLABORATION D'ENCRES BIOSOURCÉES POUR UN PROCÉDÉ
INDUSTRIEL DE DÉCORATION DE VERRES DE TABLE

ROMAIN PUCHOIS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

DÉCEMBRE 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉLABORATION D'ENCRES BIOSOURCÉES POUR UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL DE
DÉCORATION DE VERRES DE TABLE

présenté par : PUCHOIS Romain

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TAVARES Jason-Robert, Ph.D., président

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. DONZE Sébastien, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Au-delà de son aspect scientifique, cette maîtrise fut aussi une expérience humaine très enrichissante, et je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer tout au long de cette aventure.

Merci tout d'abord à Charles Dubois, mon directeur de recherche, dont la confiance m'a permis de mener à bien ce projet. Son soutien et ses conseils ont été autant d'atouts pour l'accomplissement de mes travaux.

Aux partenaires industriels Arc International et Ferro, représentés par Frank Walter, Sébastien Donze et Jean-Alain Duquesnoy, et dont les remarques et les convictions ont permis au projet de naître et de perdurer.

Je tiens également à sincèrement remercier Jason Tavares pour avoir accepté de se constituer président de jury pour ce mémoire.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du département génie chimique, Gino Robin, Evelyne Rousseau, Louise Baudry-Parent, Martine Lamarche, Valérie Baudart, et Guillaume Lessard pour leur disponibilité.

À tous mes confrères étudiants et collègues, avec qui la maîtrise ne fut que plus douce : Richard Silverwood, Sepehr Ravati (djoudjé ba salad), Majid Kalépouk Rasouli (tché mard-é roubi !), Amirhossein Maani, Eric Teigne, Antoine Lafont, Foulvier Mounio, Rage-Kim Le, Youl, Sylvain Renaud, Bastien Kajczyk, Hervé Tran et tous les autres.

Une mention toute particulière à Babak Esmaeli (Yo abalfazl !), doust-é man, avec qui j'ai passé d'excellents moments à chanter faux dans les labos.

Spéciale dédicace à Anthony Bin Issa, feeder honorable lvl 22, disciple de Tom Jones, et à ses heures perdues, être humain tout à fait convenable.

RÉSUMÉ

Dans un contexte d'évolution de la législation et de la conscience environnementale des consommateurs, Arc International et Ferro visent le remplacement du bisphénol A, une substance considérée comme cancérigène, mais nécessaire à l'élaboration des encres actuellement utilisées pour la décoration industrielle de verres de table. Le projet a pour but la formulation d'une encre alternative issue de ressources biosourcées disponibles commercialement. Elle devra s'approcher de l'encre d'origine en termes de stockage, de compatibilité avec le procédé de décoration par sérigraphie, et de propriétés finales, notamment la résistance à la rayure et au lave-vaisselle.

La recherche s'est divisée en deux grands axes : le changement de la méthode de polymérisation avec l'implication de nouveaux produits, et le remplacement des composants des systèmes époxydes/durcisseurs actuels. Un axe mineur concernant l'utilisation de polyhydroxybutyrate (PHB) comme charge de renfort fut également étudié.

En dépit de son haut taux de biosourcé, la polymérisation par auto-oxydation d'huiles végétales et de ses dérivés n'a pas aboutie. Lui sont reprochés de trop faibles performances finales, notamment en termes de dureté et de coloration, ainsi que la libération de fumées irritantes. A l'aide de propoxide de zirconium et de composés huileux époxydés, la polymérisation sol-gel a conduit à de meilleures performances, mais n'a cependant pas permis d'atteindre les prérequis de dureté édictés par Arc. De même, dans le cadre de la meilleure formulation faisant intervenir du cardanol époxydé (NC-514), la flexibilité et la coloration sont trop importantes pour que le développement d'une encre soit envisageable.

Le remaniement de la composition des systèmes époxydes/durcisseurs constitue la seconde étape des travaux de recherche. Pour la partie époxyde, les huiles végétales époxydées (Vikoflex) n'aboutissent pas à des films exploitables : trop flexibles, liquides quand réticulés avec des amines, générateurs de fumées, rétractation, etc. Leur importante densité de chaînes aliphatiques est pointée comme la principale raison de leur flexibilité et de leur manque de réactivité. Une huile phénolique époxydée (NC-514) a en revanche permis d'obtenir des films aux propriétés intéressantes : dureté et bel aspect de surface, en dépit d'une faible résistance à l'eau et aux solvants, ainsi qu'une coloration prononcée. Pour la partie durcisseur, deux gammes biosourcées ont été testées : les dérivés d'acides gras Pripol et Priamine, et les phenalkamines NX-2009 et Lite-2002LP. Pripol et Priamine ont conduit à des films trop flexibles, tandis que les

phenalkamine ont permis l'obtention de bonnes duretés. Ces durcisseurs se rejoignent néanmoins sur leur faible résistance à l'eau et aux solvants, et des problèmes de réactivité ont contraint leur abandon. L'étude s'est réorientée vers le dicyandiamide, un durcisseur actuellement utilisé par Ferro, et qui se démarque de par son profil de réactivité atypique et compatible avec la formulation d'encres mono-composant.

Enfin, le PHB n'a pas eu les effets bénéfiques escomptés sur les formulations, car en plus de réduire significativement la dureté des films, il augmentait la viscosité des formulations et compliquait leur application.

Au final, une formulation alliant NC-514 et dicyandiamide pour un taux de biosourcé de 91.7% a été formulée. Malgré sa résistance chimique moyenne et sa coloration légèrement prononcée, sa dureté et son bel aspect de surface la positionnent comme une alternative viable aux encres actuelles, ce que les futurs tests industriels planifiés par Ferro se chargeront de vérifier.

ABSTRACT

In a context of legislation changes and rising environmental awareness, Arc International and Ferro aim at the replacement of the bisphenol A, considered as carcinogen, found in the inks used for the industrial decoration of glasses. Their goal is to formulate a biobased ink coming from commercially available resources, which could compete with the current inks in terms of storage, compatibility with the screen printing process and performances, especially in terms of hardness and dishwasher resistance.

The task has been divided in two major axes: the replacement of the polymerization method with the implication of new products, and the substitution of the components involved in the current epoxy/hardener systems. A minor lead was the study of polyhydroxybutyrate (PHB) as reinforcing fillers.

Despite its high biobased content, thermal polymerization of drying oils and its derivatives ended into flexible and colored films, aside from the emission of acrid smoke during the curing process. Sol-Gel polymerization led to better results, but still too flexible regarding the expectations of Arc. Even with the best formulation involving epoxidized cardanol and zirconium propoxide, both hardness and coloration impeded its use as an alternative.

Reworking of the current epoxy/hardener systems constituted the second part of the task. For the epoxy part, epoxidized vegetable oils led to poor hardness, low reactivity with amines, acrid fumes, and retraction. Their high density of aliphatic chains is pointed out as the major reason for their flexibility and their lack of reactivity. In the other hand, an epoxidized phenolic oil (NC-514) successfully led to interesting properties: hardness, and good surface appearance, in spite of a relative water and MEK sensitivity and a noticeable coloration. For the hardener part, two biobased product ranges were tested: fatty acid derivatives Pripol and Priamine, and phenalkamine NX-2009 and Lite-2002LP. Pripol and Priamine resulted in flexible films, while phenalkamine showed good hardness. Unfortunately, both hardeners had water and solvents sensitivity, and their unconventional reactivity constrain the project to abandon them. Thus the study reoriented to dicyandiamide, which is currently used by Ferro because of its atypical reactivity compatible with mono-component inks.

Regarding PHB, its inclusion in formulations resulted into the loss of hardness, and the increase in viscosity which caused complication during the application process.

At last, a formulation combining NC-514 and dicyandiamide with a 91.7% biobased rate has been proposed. Despite a low chemical resistance and a noticeable coloration, its hardness and its good surface appearance make it a strong alternative to the current inks, and the upcoming industrial tests planned by Ferro will clarify this point.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Petite histoire de la décoration	1
1.2 Contexte et enjeux du projet.....	1
1.3 Définition du projet	3
1.3.1 Constituants d'une encre industrielle standard	3
1.3.2 Procédé de décoration des verres et utilisation finale	5
1.3.3 Objectifs du projet et contraintes d'élaboration	6
1.3.4 Organisation du mémoire	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Composants courants des encres industrielles actuelles	9
2.1.1 Résines polyuréthanes	9
2.1.2 Résine alkyde	10
2.1.3 Résine époxy	12
2.2 Polymérisation des résines époxydes	14

2.2.1	Réactivité des différentes résines époxydes	14
2.2.2	Homopolymérisation et catalyseurs	15
2.2.3	Réticulation avec durcisseurs	16
2.2.4	Polymérisation sol-gel.....	22
2.3	Polymères et ressources renouvelables	25
2.3.1	DGEBA biosourcé.....	25
2.3.2	Huiles végétales.....	26
2.3.3	Polyols	32
2.3.4	Polylesters	34
2.3.5	Polysaccharides et protéines.....	36
2.4	Systèmes biosourcés commercialement disponibles.....	37
2.4.1	Acide gras insaturé et Sefose par P&G Chemicals	37
2.4.2	Résines époxy et dérivés	38
2.4.3	Durcisseurs pour époxy	39
2.4.4	Polylesters	41
2.4.5	Résines polyuréthanes	41
CHAPITRE 3	METHODOLOGIE.....	42
3.1	Matériaux utilisés	42
3.2	Synthèse de Sefose époxydé	44
3.3	Préparation des formulations.....	45
3.3.1	Préparation des mélanges et calcul de quantités	45
3.3.2	Ajout des charges : pigments et PHB.....	47
3.3.3	Broyage et mélangeage	48
3.3.4	Application des formulations	48

3.3.5	Détermination des paramètres de réticulation	49
3.4	Caractérisation des formulations réticulées.....	49
3.4.1	Tests éliminatoires.....	50
3.4.2	Caractérisation avancée.....	51
CHAPITRE 4	ANALYSE DES RESULTATS	54
4.1	Choix des systèmes étudiés et conventions.....	54
4.2	Polymérisation thermique d'huile végétale et de Sefose	56
4.2.1	Polymérisation avec anthraquinone	56
4.2.2	Polymérisation avec carboxylates métalliques.....	58
4.2.3	Transposition en industrie	61
4.3	Polymérisation Sol-Gel	61
4.3.1	Polymérisation avec propoxide de zirconium	61
4.3.2	Polymérisation avec orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	65
4.3.3	Transposition en industrie	66
4.4	Synthèse de Sefose époxydé	67
4.5	Encres de référence : 825/DICY/3253/R=1.7 et Ferro.....	68
4.6	Revue des produits biosourcés et/ou alternatifs	72
4.6.1	Choix du catalyseur : Epikure 3253 (3253) ou 2-methylimidazole (2MI).....	72
4.6.2	Vikoflex 7170 (V70), Vikoflex 7190 (V90) et Sefose époxydé	73
4.6.3	NC-514 (NC).....	76
4.6.4	Pripol et Priamine.....	77
4.6.5	NX-2009 (NX) et Lite-2002LP (Lite).....	78
4.6.6	Uvacure 1500 (Uvacure, Uvac).....	82
4.6.7	Dicyandiamide (DICY).....	85

4.6.8	Anhydride phtalique et tetrahydrophtalique (4H)	86
4.6.9	Autres produits	87
4.7	Ajout de charges non réactives.....	89
4.7.1	Ajout de pigments	89
4.7.2	Ajout de PHB	90
4.7.3	Ajout de PHB et de pigments	91
4.8	Polymérisation de NC/DICY/3253 : formulation alternative intéressante.....	93
4.9	Récapitulatif des tests.....	98
4.10	Discussion générale sur l'analyse des résultats.....	101
CHAPITRE 5 CONCLUSION		103
BIBLIOGRAPHIE		105
ANNEXES		111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Performances à atteindre pour l'élaboration de l'encre biosourcée	7
Tableau 2 : Pourcentage en acides gras de triglycérides de quelques huiles végétales, tiré de Petrovic et al.[58]	28
Tableau 3 : Quelques propriétés des Vikoflex 7170 et 7190, tiré de www.arkema.com	38
Tableau 4 : Quelques propriétés des durcisseurs Pripol et Priamine, tiré de www.croda.com	40
Tableau 5 : Quelques propriétés de NX2009 et Lite2002LP, tiré de www.cardolite.com	41
Tableau.6 : Inventaire des produits utilisés	43
Tableau 7 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base d'anthraquinone	57
Tableau 8 : Détails des quantités de siccatifs HexCem pour les 6 formulations	59
Tableau 9 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base d'HexCem	59
Tableau 10 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base de propoxide de zirconium.....	62
Tableau 11 : Résultats des tests éliminatoires pour 825/DICY/3253/R=1.7 et Ferro	72
Tableau 12 : Récapitulatif TGA de Ferro et de 825/DICY/3253/R=1.7	72
Tableau 13 : Résultats des tests éliminatoires + Tg pour les formulations à base de NC-514	76
Tableau 14 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base de DICY	86
Tableau 15 : Dureté et Tg de quelques formulations à base de 4H.....	87
Tableau 16 : Intégration des pigments dans différentes résines	89
Tableau 17 : Influence conjointe des pigments et du PHB sur la dureté des formulations.....	91
Tableau 18 : Impact du cycle de cuisson et de la stœchiométrie sur la dureté de la formulation NC/DICY/3253	94
Tableau 19 : Récapitulatif TGA de NC/DICY/3253/R=0.8, Ferro et de 825/DICY/3253/R=1.7	97
Tableau 20 : Comportement général des produits utilisés	99

LISTE DES FIGURES

Fig.1 : Molécule de bisphénol A (gauche), et molécule de DGEBA (droite)	4
Fig.2: Principes du procédé de sérigraphie, adapté de Techniques d'impressions à coûts modérés (GRET) [6]	5
Fig.3 : Schéma du procédé automatique de sérigraphie chez ARC	5
Fig.4 : Synthèse d'uréthane et de PU, tiré de Berthier J.C. [7].....	9
Fig.5 : Isomères de TDI et de MDI, tiré de Berthier J.C. [7]	9
Fig.6 : Synthèse d'une résine alkyde, adapté de Haveren J. et al. [11].....	10
Fig.7 : Réaction d'auto-oxydation et polymérisation radicalaire, adapté de Pelletier E. [14]	11
Fig.8 : Décomposition des hydroperoxydes par le catalyseur M, tiré de van Gorkum et Bouwman [15]	12
Fig.9 : Synthèse de DGEBA, tiré de Bardonnnet P. [19].....	13
Fig.10 : À gauche, DGEBF, à droite, 3,4-époxy cyclohexyl méthyl 3',4'-époxy cyclohexane carboxylate, adapté de Pascault et Williams [24]	14
Fig.11 : Gènes stériques conditionnant la réactivité des résines cycloaliphatiques, tiré de Soucek M.D. et al. [26]	15
Fig.12 : Propagation par homopolymérisation, adapté de Pascault et Williams [24]	15
Fig.13 : Propagations par étherification, tiré de Xu L. et Schlup J.L. [28]	16
Fig.14 : À gauche, 2-méthylimidazole, à droite, 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol	16
Fig.15 : Mécanismes de réticulation époxy/amine, tiré de Bardonnnet [19]	17
Fig.16 : Tautomères de dicyandiamide, tiré de Raetzke K. et al. [32]	18
Fig.17 : Mécanismes réactionnels du DICY sur les oxiranes, tiré de Gilbert M.D. et al.[34]	19
Fig.18 : Mécanismes de polymérisation époxy/anhydride, adapté de Pan X. et al [40]	21
Fig.19 : A gauche, anhydride phtalique, à droite, anhydride tetrahydrophtalique	22
Fig.20 : Principaux alcoxydes utilisés pour la polymérisation sol-gel.....	22

Fig.21 : Hydrolyse et condensation des alcoxydes de métaux ou de silice, tiré de Perrin [43]	23
Fig.22 : Effet du pH sur les réactions d'hydrolyses et de condensations, tiré de Perrin [43]	23
Fig.23 : Mécanisme de polymérisation entre un alcoxyde et un oxirane, tiré de Teng G. et Soucek M.D. [47]	24
Fig.24 : Organisation des hydrides ceramer, tiré de Teng G. et Soucek M.D. [46]	25
Fig.25 : Procédé Hock et synthèse de BPA	26
Fig.26 : Triglycéride	27
Fig.27 : Quelques acides gras végétaux, tiré de Végébon [57]	28
Fig.28 : Évolution de la production mondiale des huiles végétales, adapté de Fertier el al.[55] ...	29
Fig.29 : Principe de la transestérification avec échange de groupements organiques	29
Fig.30 : Époxydation et hydrolyse des insaturations, tiré d'Ahmad et al. [64]	31
Fig.31 : Obtention de polyuréthane sans isocyanates, tiré de Tamani et al. [66]	31
Fig.32 : Amidon et polyols dérivés	33
Fig.33 : Diglycidyl éther d'isosorbide, tiré de Busto et al. [76]	34
Fig.34 : Molécule de PHB ou de polyhydroxyvalérate, adapté de Castelan [84]	36
Fig.35 : Molécule de Sefose, tiré de www.pgsefose.com	37
Fig.36 : Triglycéride époxydée, base des résines époxy Vikoflex 7170 et 7190	38
Fig.37 : Synthèse du diglycidyl éther de cardanol (NC-514)	39
Fig.38 : Structures possibles des durcisseurs Pripol et Priamine, tiré de El Fray et al. [86]	40
Fig.39 : Structure générale d'un phenalkamine, tiré de Chrysanthos M. [74]	40
Fig.40 : Synthèse de Sefose époxydé avec peroxyde d'hydrogène, tiré de Pan X. et al. [40]	44
Fig.41 : Calcul de l'EEW pour une molécule de 3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate	45
Fig.42 : Calcul de HEW pour une molécule de dicyandiamide	46
Fig.43 : Calcul de HEW pour une molécule d'anhydride phtalique	46

Fig.44 : Schéma d'une k-bar, adapté de www.gardco.com	49
Fig.45 : Spectres FTIR, huile de lin et 5% d'anthraquinone, avant et après cuisson	58
Fig.46 : Spectres FTIR, Sefose et siccatifs HexCem avant et après cuisson	60
Fig.47 : Spectres FTIR, NC-514/ZRP5% avant et après cuisson.....	65
Fig.48 : Comparaison des spectres FTIR du Sefose époxydé ou non	67
Fig.49 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation de référence Ferro	68
Fig.50 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation 825/DICY	70
Fig.51: ASTM E698 pour les formulations 825/DICY (gauche) et Ferro (droite)	70
Fig.52 : Courbes DSC, temps de cuisson de 825/DICY catalysée ou non, et Ferro, isotherme à 175°C pendant 1h.....	71
Fig.53 : ASTM E698 pour l'homopolymérisation dan 825/DICY/3253	71
Fig.54 : Courbes DSC, réactivité du Vikoflex 7190 avec différents durcisseurs.....	74
Fig.55 : Spectre FTIR, V90/Priamine/3253/R=1 avant et après cuisson	74
Fig.56 : Courbes DSC, réactivité du NC-514 avec différents durcisseurs	76
Fig.57 : Courbes DSC, réactivité du Pripol et du Priamine avec différentes résines	78
Fig.58 : Courbes DSC, réactivité du NX-2009 avec différentes résines	79
Fig.59 : Spectres FTIR, NC-514/NX-2009 avant et après cuisson	80
Fig.60 : Spectres FTIR, Uvacure/NX-2009 avant et après cuisson	81
Fig.61 : Courbes DSC, réactivité de l'Uvacure avec différents durcisseurs.....	82
Fig.62 : Spectres FTIR, Uvacure/DICY/3253 avant et après cuisson.....	83
Fig.63 : Courbes DSC, temps de cuisson d'Uvac/DICY/3253 à différentes isothermes	84
Fig.64 : Courbes DSC, réactivité du DICY avec différentes résines	85
Fig.65 : Molécule de Dapsone.....	88

Fig.66 : Analyses TGA, influence du PHB et des pigments sur une même formulation.....	91
Fig.67 : Influence des pigments (blanc de titane) et du PHB sur l'augmentation de la viscosité complexe, test effectué à 70°C.....	92
Fig.68 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation de NC/DICY/3253/R=1.4.....	93
Fig.69: ASTM E698, homopolymérisation (gauche) et réaction oxirane/DICY (milieu) de NC/DICY/3253/R=1.4, et réaction oxirane/DICY de NC/DICY/R=1.4 (droite)	93
Fig.70 : Courbes DSC, temps de cuisson de NC/DICY/3253/R=1.4 à différentes températures ..	95

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigle ou Abréviation	Signification
825	Epon 825, diglycidyl éther de bisphénol A
3253	Epikure 3253, aminophénol tertiaire
3270	Epikure 3270, amine aliphatique modifiée
2MI	2-methylimidazole
4H	Anhydride tetrahydrophthalique
BPA	Bisphénol A
Ceramer	Ceramic Polymer, hydride de polymérisation sol-gel
COV	Composés organiques volatils
Dapsone	4-aminophénylsulfone
DGEBA	Diglycidyléther de bisphénol A
DGEBF	Diglycidyléther de bisphénol F
DICY	Dicyandiamide
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
EEW	Masse équivalente époxy
Ferro	Encre de référence HTP de Ferro
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HEW	Masse équivalente sites réactionnels
Lite	Lite-2002LP, phénalkamine
MDI	Diisocyanate de diphenylméthylène
MEK	Butan-2-one
NC	NC-514, diglycidyl éther de cardanol
NMR	Analyse résonance magnétique nucléaire
NX	NX-2009, phénalkamine
PBS	Polybutyrate succinate
PHB	Polyhydroxybutyrate
PigB	Dioxyde de titane (pigment blanc)
PigN	Noir de graphite (pigment noir)
PLA	Acide polylactique

Priam	Priamine, dérivé d'acide gras, durcisseur amine
Prip	Pripol, dérivé d'acide gras, durcisseur acide
PU	Polyuréthane
TDI	Diisocyanate de toluène
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
Tg	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
Uvac	Uvacure 1500, époxy cycloaliphatique
V70	Vikoflex 7170, huile de soja époxydée
V90	Vikoflex 7190, huile de lin époxydée
ZRP	Propoxide de zirconium

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Exemple d'un cycle de cuisson chez Arc	111
Annexe 2: Mode opératoire du test scléromètre chez Arc	112
Annexe 3: Mode opératoire du test quadrillage chez Arc	115
Annexe 4: Mode opératoire du test d'immersion accélérée chez Arc.....	116
Annexe 5 : Sélection des systèmes étudiés	117
Annexe 6 : Spectres FTIR, V90/ZRP5% (gauche) et Uvac/ZRP5% (droite) avant et après cuisson	118
Annexe 7 : Température de transition vitreuse de quelques formulations	119
Annexe 8 : Évolution de la viscosité complexe de différentes formulations à base de DICY, 4h à 70°C.....	123
Annexe 9 : Réactivité des durcisseurs NX-2009 et Lite2002LP.....	124
Annexe 10 : Impact des charges sur l'augmentation de la viscosité.....	125

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Petite histoire de la décoration

Avant l'utilisation du pétrole, la décoration était une affaire de ressources naturelles. Bien que la calligraphie ou les enluminures n'impliquent plus l'utilisation de sève ou de coques de fruits broyés, la pratique traditionnelle de la peinture à l'huile a su perdurer au fil des siècles grâce à son gage de qualité visuelle et son authenticité. Ces produits naturels sont néanmoins peu performants (dureté, résistance chimique, etc.), et ont cédé le pas aux produits synthétiques pour les applications industrielles exigeantes d'aujourd'hui.

Pour la décoration industrielle de verre, émaux et encres organiques issues du pétrole se partagent le marché. En dépit de la nécessité de températures élevées (600°C) pour faire fondre les émaux, ces produits répondent aux principales attentes des industrielles : performances, prix, compatibilité avec les procédés à hauts rendements. Leur toxicité entache néanmoins leur utilisation: d'un côté, les émaux sont à base de métaux lourds comme le plomb, et sont impliqués dans des cas d'intoxication (saturnisme), et de l'autre, les encres organiques issues du pétrole font intervenir des composés jugés cancérigènes comme le bisphénol A.

Avec l'émergence récente d'une conscience soucieuse de la santé humaine et de l'environnement, couplée à la raréfaction des ressources pétrolières, on assiste à un revirement de situation qui replace les produits naturels dans le centre d'intérêt des industriels. Si à l'époque les matières naturelles ne pouvaient rivaliser techniquement avec les matières synthétiques, l'évolution des techniques de polymérisation et de transformation des matières premières permet d'envisager aujourd'hui une autre issue à ce bras de fer.

1.2 Contexte et enjeux du projet

Ce projet se fait en partenariat avec les groupes industriels ARC International et Ferro. ARC International est une entreprise française spécialisée dans les arts de la table (verrerie, vaisselle). Un des aspects de son activité consiste en la décoration des articles fabriqués, et en particulier l'apposition d'encre sur des verres de table. Ferro est une entreprise américaine

œuvrant dans la fabrication d'encre, d'émaux et de revêtements pour verres, métaux, circuits imprimés, etc. Elle fournit ARC en produits de décoration pour verre.

Un désir commun d'innovation dans le domaine des encres industrielles a motivé la création de ce partenariat, car les encres actuelles présentent un inconvénient majeur. En effet, elles intègrent dans leur composition des produits issus du pétrole, et en particulier du bisphénol A (BPA). Ce composé pose deux problématiques.

- Il est issu du pétrole (c.f. partie 2.3.1 pour détail de la synthèse). La raréfaction des ressources pétrolières, ainsi que l'augmentation croissante de leur demande contribuent à rendre l'utilisation du BPA de moins en moins intéressante d'un point de vue économique [1]. Il en est de même pour les autres composés issus de ressources pétrolières.
- La législation restreint de plus en plus son utilisation. En effet, sa toxicité est avérée [2], et plusieurs organisations d'état excluent ou déconseillent l'utilisation du BPA [3]. En France, marché privilégié pour la production d'ARC, la loi n°2012-1442 du 24 Décembre 2012 vise petit à petit le retrait du BPA de "tout conditionnement à vocation alimentaire" [4].

D'ici quelques années, les encres industrielles intégrant du bisphénol A vont disparaître du marché, et plus généralement les encres issues du pétrole vont perdre progressivement de leur intérêt économique. ARC et Ferro cherchent des alternatives pour poursuivre leurs activités, et l'utilisation de ressources renouvelables pour l'élaboration d'une encre a motivé un projet de recherche et de développement. Plusieurs raisons expliquent cet engagement :

- Il n'existe à ce jour aucune encre biosourcée, c'est-à-dire issue de la biomasse animale ou végétale, utilisable pour la décoration industrielle de verres de table. Ferro et ARC veulent se démarquer de la concurrence en proposant un produit novateur qui saura répondre aux besoins d'une clientèle de plus en plus sensible aux enjeux environnementaux actuels.
- L'engouement récent de la communauté scientifique pour les technologies biosourcées permet de mieux comprendre la chimie et les techniques d'utilisations des ressources renouvelables, d'où une popularité croissante auprès des industriels.

- L'augmentation du prix du pétrole favorise l'utilisation des ressources renouvelables, qui à force d'optimisations de leur fabrication et leurs utilisations, deviennent de plus en plus intéressantes d'un point de vue économique [5].

Ce projet s'inscrit dans un contexte de développement durable, avec comme buts le respect des législations futures et la satisfaction de la demande croissante en produits biosourcés. Son aspect innovant réside dans la démarche qu'il bâtit pour passer de la théorie des ressources renouvelables à une application industrielle exigeante.

1.3 Définition du projet

Cette partie dresse le portrait de la situation actuelle : composition des encres, application et environnement d'utilisation. Les termes techniques et notions scientifiques abordés sont expliqués de façon succincte. Ils seront détaillés par la suite dans la revue de littérature.

1.3.1 Constituants d'une encre industrielle standard

Une encre industrielle standard est composée de plusieurs ingrédients :

- La résine, qui constitue une grande partie de la masse de l'encre. Il s'agit de monomères, qui après polymérisation, forment un réseau réticulé apportant corps et solidité à l'encre. Les résines époxydes et les polyuréthanes sont les deux résines les plus représentatives.
- Le durcisseur, qui est l'autre grande partie de la masse de la formulation. Il réagit chimiquement avec la résine pour créer le réseau réticulé. Le choix du durcisseur dépend du type de résine employée.
- Le catalyseur, qui accélère la réaction de réticulation entre la résine et le durcisseur. Seule une petite quantité de catalyseur est nécessaire pour amorcer la réticulation. Quand le durcisseur est suffisamment réactif, l'emploi d'un catalyseur est optionnel.
- Les pigments, qui apportent la coloration et l'aspect esthétique à l'encre. Ils jouent un rôle mineur de charges de renfort, mais leur influence sur la réactivité et les propriétés finales de l'encre est mineure.

Les encres actuellement utilisées par ARC contiennent des résines époxydes issues du bisphénol A, appelées diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (Fig.1). La partie 2.1.3.1 aborde le procédé de synthèse de ces résines.

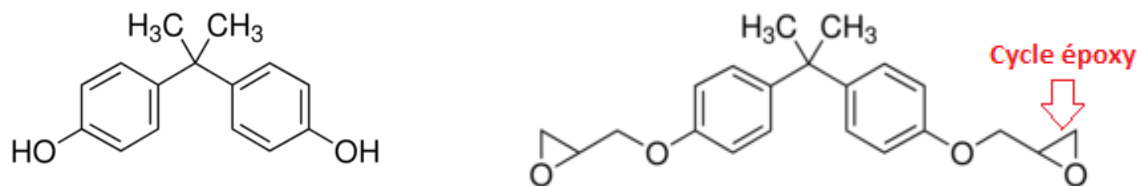


Fig.1 : Molécule de bisphénol A (gauche), et molécule de DGEBA (droite)

Ce type de résine est à remplacer en priorité. S'ensuivent les autres constituants, pour la plupart issus du pétrole. La composition étant sujette à confidentialité, peu de détails sont donnés sur les autres composants. On citera l'utilisation du dicyandiamide comme un des durcisseurs employés. Ce durcisseur est un incontournable des formulations mono-composant (résine et durcisseur mélangés à la base), car c'est un durcisseur « latent » : sa réactivité à température ambiante est très faible et permet le stockage des encres sur de longues durées (environ 6 mois). Ce n'est qu'à partir de 160°C, température à laquelle il se dissout dans la résine, qu'il devient très réactif.

Les couleurs sont créées à partir de pigments organiques et minéraux synthétiques. Dépendamment de leur nature, ils sont mis à hauteur de 10 à 20% de la masse résine plus durcisseur. Le remplacement de ces pigments n'est pas abordé dans ce mémoire car l'origine naturelle ou synthétique d'un pigment n'a pas d'influence majeure sur les propriétés thermiques, chimiques et mécaniques de l'encre finale, et aussi parce qu'ils ne posent pas de problématiques particulières pour la santé.

Aucun des composants mentionnés ci-dessus n'est biosourcé, et les formulations actuelles peuvent être retravaillées dans leur totalité. La résine, le durcisseur et le catalyseur sont les points sensibles des encres actuelles, et sont étudiés en priorité.

1.3.2 Procédé de décoration des verres et utilisation finale

Les encres sont apposées sur les verres via le procédé de sérigraphie (Fig.2)

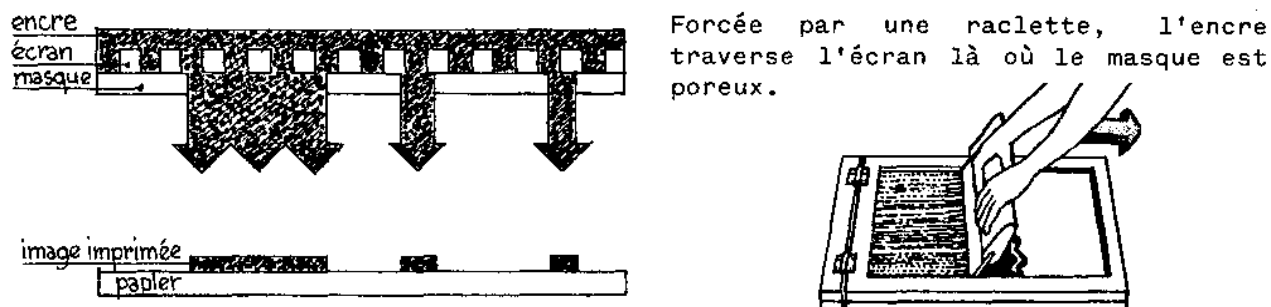


Fig.2: Principes du procédé de sérigraphie, adapté de Techniques d'impressions à coûts modérés (GRET) [6]

L'encre, posée sur l'écran, est poussée à travers un masque poreux par une raclette pour venir imprégner le substrat (n'importe quel type de surface). Chez ARC, les écrans sont chauffés à 80°C pour faire fondre l'encre initialement solide. L'encre doit avoir une viscosité dynamique inférieure à 5 Pa.s pour garantir sa bonne imprégnation à travers le masque, et ce pendant au moins 4h, ce qui correspond à sa durée de présence sur l'écran. Le procédé de sérigraphie chez ARC est automatisé et peut générer des décors ayant jusqu'à huit couleurs (Fig.3). Chaque couleur est appliquée par un écran de sérigraphie dédié, et un motif de décoration peut être composé de plusieurs couches de couleurs différentes. Chaque couche fait environ 10 µm d'épaisseur. Cette possibilité de multicouches nécessite que l'encre d'une couche n durcisse légèrement pour que l'apposition d'une couche d'encre $n+1$ se fasse sans bavure.

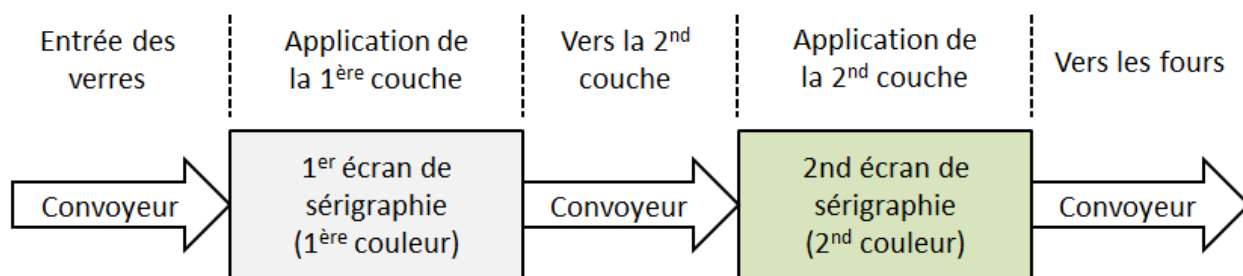


Fig.3 : Schéma du procédé automatisé de sérigraphie chez ARC

Une fois le décor apposé sur le verre, les couches d'encres sont polymérisées par cuisson dans des fours. Ces fours sont ouverts, et les verres transitent à l'intérieur via un convoyeur. La

cuisson, progressive, dure entre 35 et 45 minutes suivant les articles, et peut atteindre 200°C pour une courte durée (exemple d'un cycle disponible en Annexe 1). Les couches d'encre sortent durcies du four, et atteignent leur dureté maximale quelques jours après leur passage au four, le temps que la post-réticulation s'effectue.

Dans leur environnement d'utilisation, les verres de tables décorés sont exposés aux cycles de lavages en lave-vaisselle ou en évier, avec présence d'eau chaude chargée en détergents, ainsi qu'à de l'usure, due aux chocs mécaniques lors des manipulations.

1.3.3 Objectifs du projet et contraintes d'élaboration

Dans son cadre formel, le projet dispose d'un cahier des charges qui s'exprime de la façon suivante : trouver des polymères biosourcés commercialement disponibles pour formuler des encres présentant des caractéristiques (prix, disponibilité, propriétés physiques et chimiques) semblables aux produits actuellement utilisés pour la décoration industrielle de verres de table par sérigraphie.

Plus généralement, il s'agit de se familiariser et d'évaluer le potentiel de matières biosourcées à remplacer les produits traditionnels présents dans les encres du moment, le but final étant d'obtenir une formulation biosourcée novatrice et fonctionnelle.

Les performances des encres actuelles sont disponibles ci-après (Tableau 1), et serviront de références pour l'élaboration de l'encre biosourcée. Les termes techniques sont expliqués juste après le tableau.

Propriété	Performances à atteindre	Norme associée
Dureté	Test au scléromètre : 5N sur un film de 25 μm	Protocole interne à ARC (Annexe 2)
Adhésion au verre	Test au scotch 3M : moins de 5% de film arraché après retrait du bout de scotch	ASTM D 3359-02, mesure d'adhésion par application de scotch (Annexe 3)
Résistance chimique	Rester intact après 50 allers/retours avec un chiffon imprégné de butan-2-one (MEK)	Protocole interne à ARC
Transparence et coloration	Coloration inférieure à 7 sur l'échelle de Gardner	ASTM D6166, coloration Gardner
Tenue en lave-vaisselle	Rester intact après les tests d'immersions dans un mélange eau + détergents	EN 12875-5 et EN 12875-4 (Annexe 4)
Applicabilité par sérigraphie	Viscosité dynamique inférieure à 5 Pa.s pendant 4h à 70°C	ASTM D2196, rhéomètre de Brookfield

Tableau 1 : Performances à atteindre pour l'élaboration de l'encre biosourcée

Scléromètre (visible en Annexe 2): cet outil permet de déterminer la résistance des vernis à la pénétration par rayure. Il prend la forme d'un stylo muni à son bout d'une pointe dure rétractable. Cette pointe est reliée à un ressort situé dans le corps, et dont la compression par une bague coulissante influe sur la force nécessaire à appliquer sur la pointe pour la rétracter.

Échelle Gardner : Échelle de variations de jaunes : allant du non coloré (1) au marron (18).

De même, plusieurs contraintes sont à prendre en compte lors du développement de la solution :

- Contrainte commerciale : au moins 50% de produits biosourcés en masse
- Contraintes pour la cuisson en four :
 - Température de cuisson inférieure à 200°C.
 - Temps de cuisson inférieur à 1h
- Contraintes pour l'application sur écran de sérigraphie : être compatible aux multicouches
- Contrainte sanitaire : ne pas présenter de risques pour la santé des opérateurs et des utilisateurs finaux

1.3.4 Organisation du mémoire

Ce mémoire est composé de quatre parties.

Dans un premier temps, une revue de littérature dresse le bilan de la chimie actuelle des encres, et présente les alternatives biosourcées intéressantes pour les travaux de ce projet.

Vient ensuite l'explication de la méthodologie suivie pour la réalisation des travaux : la formulation des encres, les montages expérimentaux et les méthodes de caractérisation y sont expliqués.

La troisième partie est consacrée à l'étude des résultats obtenus lors de la caractérisation des formulations biosourcées testées.

La dernière partie conclut ce mémoire en faisant ressortir les résultats les plus marquants de l'étude.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE

2.1 Composants courants des encres industrielles actuelles

2.1.1 Résines polyuréthanes

Les résines polyuréthanes (PU) sont des polymères issus de la réaction de polyaddition entre un polyol et un polyisocyanate (Fig.4).



Fig.4 : Synthèse d'uréthane et de PU, tiré de Berthier J.C. [7]

Le diisocyanate de toluène (TDI) et le diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) (Fig.5) sont les deux polyisocyanates les plus couramment utilisés pour la synthèse de PU. Ces molécules ont chacune deux groupes réactifs.

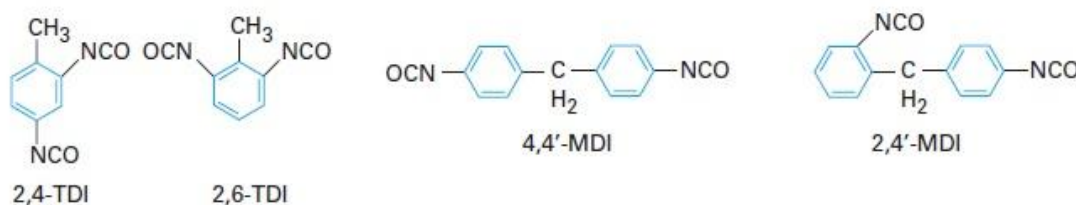


Fig.5 : Isomères de TDI et de MDI, tiré de Berthier J.C. [7]

Si le polyol utilisé est un diol, le polyuréthane sera linéaire et thermoplastique. Le 1,4-butandiol ou le glycol sont des diols courants. Si le polyol a plus de deux fonctions hydroxyles, le polyuréthane sera réticulé en un réseau 3D infusible. Le glycérol amène à ce genre de structure réticulée. Les isocyanates sont très réactifs avec n'importe quel groupement hydroxyle, et il est possible d'obtenir des polyurées (proches des PU) à partir d'amine et d'eau. Dans le cas de l'eau, la réaction de polycondensation génère du dioxyde de carbone comme sous-produit, et crée une structure alvéolaire utilisable comme mousse [8].

La réaction entre un isocyanate et un composé hydroxyle peut être catalysée de deux façons différentes : avec l'utilisation d'amines tertiaires comme le triéthylène diamine, ou de sels

métalliques comme le dibutyldilaurate d'étain. Les réactions surviennent pour la majorité à température ambiante, et les kits de polyuréthane sont vendus en bi-composants : le polyol avec des additifs d'un côté, l'isocyanate de l'autre [7]. La diversité des produits de base autorise une grande variété d'utilisations finales : colles, vernis, mousses, etc. En Europe, l'industrie du polyuréthane compte près de 800 000 emplois avec 2 200 000 tonnes produites par année [7].

Les précurseurs sont souvent issus du pétrole, et si les polyols sont généralement considérés comme non dangereux, les isocyanates doivent être manipulés avec précaution : ils sont toxiques et sont classés comme possiblement cancérogènes [9] [10].

2.1.2 Résine alkyde

Les résines alkydes résultent de la polycondensation à haute température (250°C) entre un acide gras, un polyol et un acide polycarboxylique (ou anhydride) (Fig.6). Elles sont produites à hauteur de 400 000 tonnes par an en Europe de l'Ouest [11].

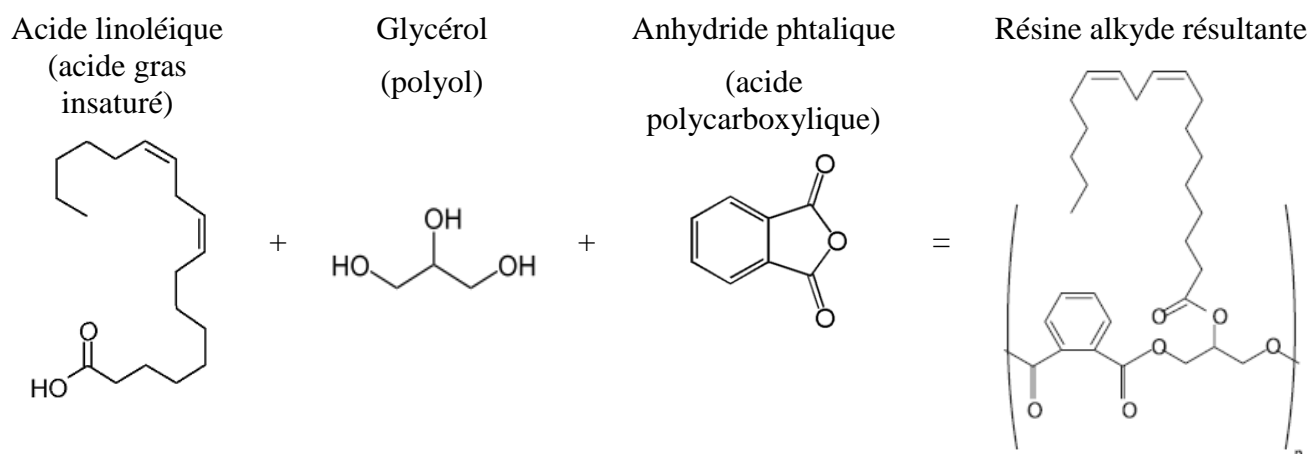


Fig.6 : Synthèse d'une résine alkyde, adapté de Haveren J. et al. [11]

En raison de leur masse moléculaire élevée, les résines alkydes sont solides à température ambiante. Pour faciliter leur utilisation, elles sont dissoutes dans des solvants jusqu'à 50% en masse, ce qui lors de leur application occasionne d'importantes quantités de composés organiques volatils (COV). Des émulsions aqueuses de résines alkydes sont disponibles, mais sont moins performantes et sèchent beaucoup plus lentement [11].

Une fois appliqués, le solvant ou l'eau s'évaporent et une couche solide de résine alkyde se forme [12]. S'opère alors l'auto-oxydation entre l'oxygène ambiant et les insaturations des acides gras, qui résulte en une polymérisation radicalaire et le durcissement du film (Fig.7).

L'oxydation génère des doubles liaisons conjuguées qui conduisent à des composés chromophores, et on observe ainsi le jaunissement progressif de la peinture [13].

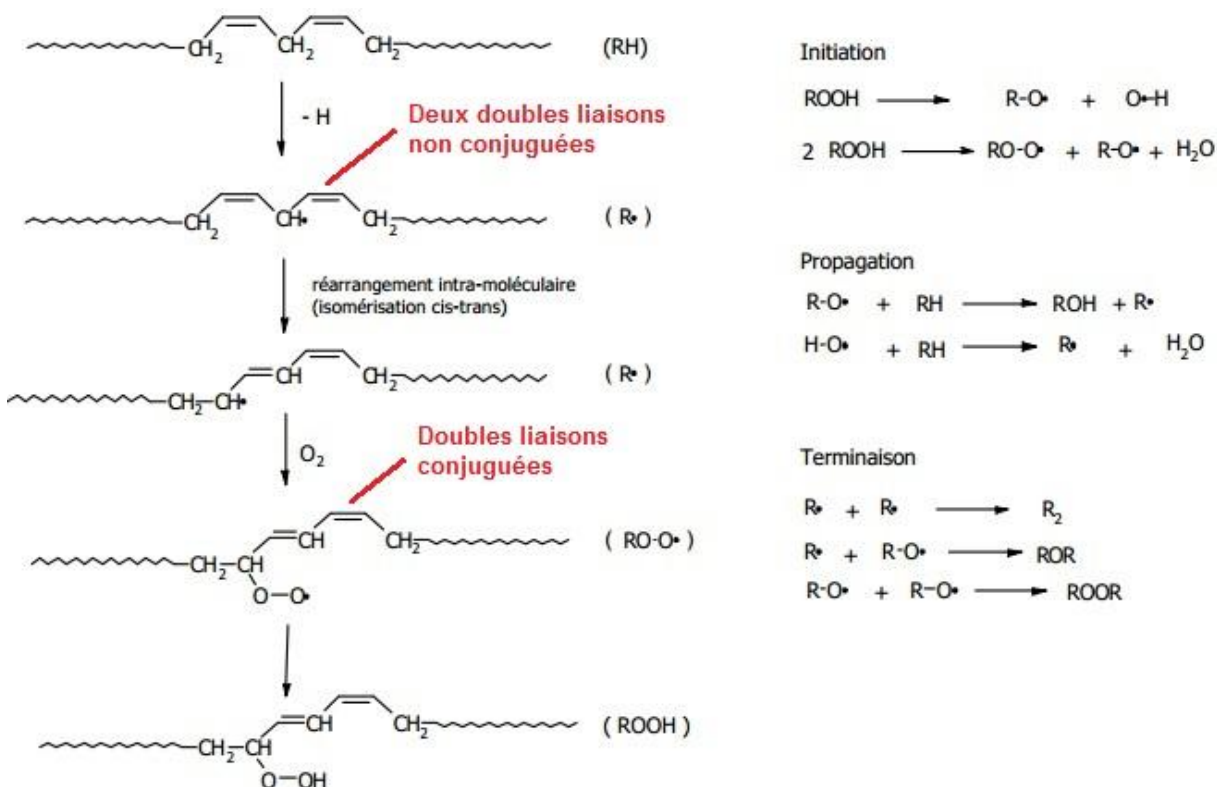


Fig.7 : Réaction d'auto-oxydation et polymérisation radicalaire, adapté de Pelletier E. [14]

Le processus d'auto-oxydation est lent (jusqu'à plusieurs années), et peut être accéléré par une élévation de température, et/ou par des carboxylates métalliques. Ces composés, capables de passer facilement d'un état de valence électronique à un autre, se lient aux hydroperoxydes et accélèrent leur décomposition en radicaux libres [15] (Fig.8).

Les carboxylates de cobalt, appelés sels de cobalt, sont les catalyseurs les plus performants et les plus utilisés, mais sont toxiques et suspectés d'être cancérogènes [15]. D'autres sels moins réactifs et parfois colorés sont disponibles, comme les sels de zirconium ou de calcium. Ces sels ne sont pas très performants, mais leur utilisation conjointe avec un catalyseur dit primaire, comme le sel de cobalt ou de vanadium, permet de d'améliorer la catalyse de par des

synergies, comme le suggèrent Meneghetti et al.[16] ainsi que Mallécol et al. [17]. On déplore également une toxicité pour ces composés [18].

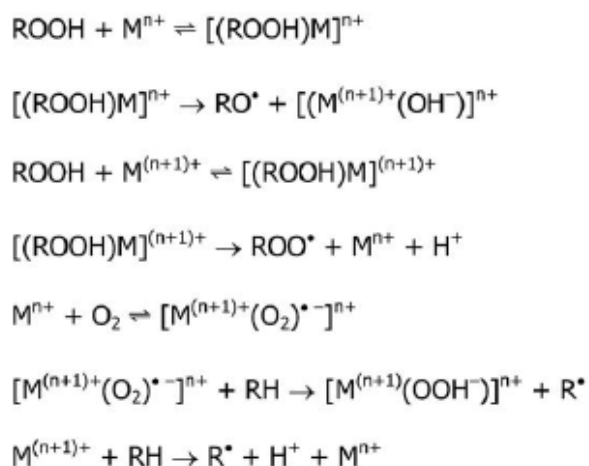


Fig.8 : Décomposition des hydroperoxydes par le catalyseur M, tiré de van Gorkum et Bouwman [15]

2.1.3 Résine époxy

2.1.3.1 Synthèse des époxydes DGEBA

Le DGEBA est obtenu à partir de BPA et d'épichlorhydrine (Fig.9). Plus il y a d'épichlorhydrine par rapport au BPA, plus l'indice n sur le DGEBA sera petit. Si n est compris entre 0 et 1, le DGEBA est liquide, si n vaut entre 1 et 1.5, il est très visqueux, et si n est supérieur à 1.5, le DGEBA est solide [19].

Cette résine époxyde est actuellement une référence, avec des produits comme l'Epon 828 de Momentive, ou l'Araldite F de Ciba-Geigy. Sa production avoisine les deux millions de tonnes par année [20], et elle représente 90% de la production totale de résine époxyde. Elle combine une grande réactivité grâce à ses oxiranes terminaux, ainsi qu'une bonne dureté et une résistance chimique avec ses noyaux aromatiques. Les doubles liaisons des cycles aromatiques la rendent sensible aux rayonnements ultraviolets (UV) et à la pollution ambiante, et un jaunissement d'origine photochimique peut survenir au fil des années [19][21]. Ces résines sont préoccupantes

pour la santé pour deux raisons : le BPA résiduel qui n'a pas réagi pendant la synthèse de la résine, et la dégradation thermique ou vieillissement du DEGBA qui peut libérer du BPA [22].

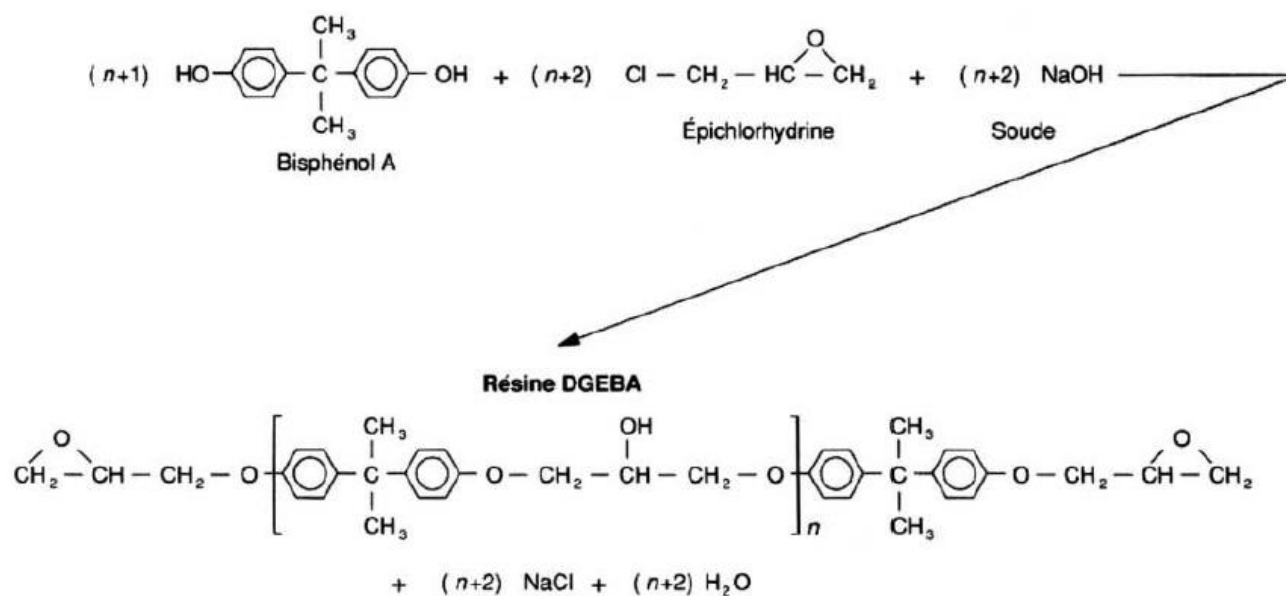


Fig.9 : Synthèse de DGEBA, tiré de Bardonnnet P. [19]

2.1.3.2 Autres résines époxy courantes

D'autres résines époxydes communes sont disponibles sur le marché (Fig.10) :

- Le diglycidyl éther de bisphénol F (DGEBF): il est très similaire au DGEBA en termes de propriétés, mais aussi de toxicité, ce qui empêche cette résine de constituer une solution pour ce projet [23].
- Le 3,4-époxy cyclohexyl méthyl 3',4'-époxy cyclohexane carboxylate : sa structure cycloaliphatique allie résistance chimique, dureté et innocuité. Son faible retrait et dégagement de chaleur durant sa polymérisation rend son utilisation idéale pour la fabrication de pièce massive [19].

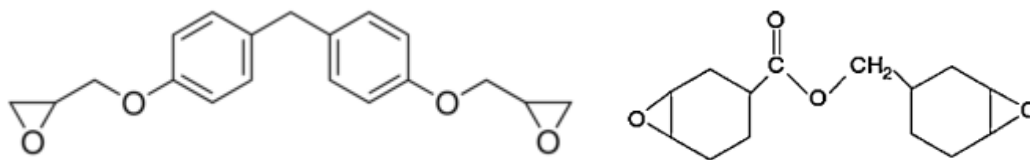


Fig.10 : À gauche, DGEBA, à droite, 3,4-époxy cyclohexyl méthyl 3',4'-époxy cyclohexane carboxylate, adapté de Pascault et Williams [24]

2.2 Polymérisation des résines époxydes

2.2.1 Réactivité des différentes résines époxydes

Les oxiranes peuvent réagir avec des composés nucléophiles ou électrophiles. Cependant, la structure aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique de la molécule auxquels ils sont attachés a des conséquences importantes sur leur réactivité.

Pour une résine aromatique comme le DGEBA, les liaisons éthers liées aux noyaux aromatiques sont très électronégatives et attirent les composés nucléophiles (bases de Lewis), ce qui rend cette résine particulièrement réactive envers les amines, les amides ou les thiols (mercaptans) [25].

A l'inverse, les résines aliphatiques et cycloaliphatiques se comportent plus comme des nucléophiles, et réagissent facilement avec des acides de Lewis comme les acides carboxyliques ou les anhydrides d'acides. Pour les résines cycloaliphatiques, Soucek et al. [26] expliquent que les oxiranes sont moins réactifs envers les composés nucléophiles, car les hydrogènes axiaux et équatoriaux du cycle aliphatique, torsadés en configuration *-cis*, protègent l'oxirane d'une attaque nucléophile par le haut et les côtés (Fig.11).

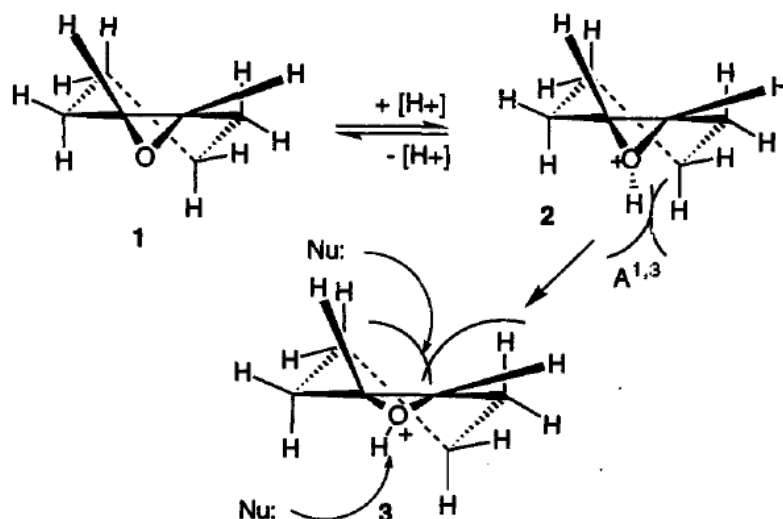


Fig.11 : Gènes stériques conditionnant la réactivité des résines cycloaliphatiques, tiré de Soucek M.D. et al. [26]

2.2.2 Homopolymérisation et catalyseurs

L'ouverture des cycles oxiranes par des initiateurs nucléophiles ou électrophiles déclenche l'homopolymérisation de résines époxydes par des réactions d'éthérification (Fig.12 et Fig.13). La polymérisation peut être cationique ou anionique, dépendamment de l'initiateur utilisé (Fig.14) [27] :

- Initiateurs cationiques : sels d'acide de Lewis comme de diaryliodonium ou de triarylsulfonium, complexes de trifluorure de bore
- Initiateurs anioniques : amines ou aminophénol tertiaires, imidazoles, sels d'ammonium

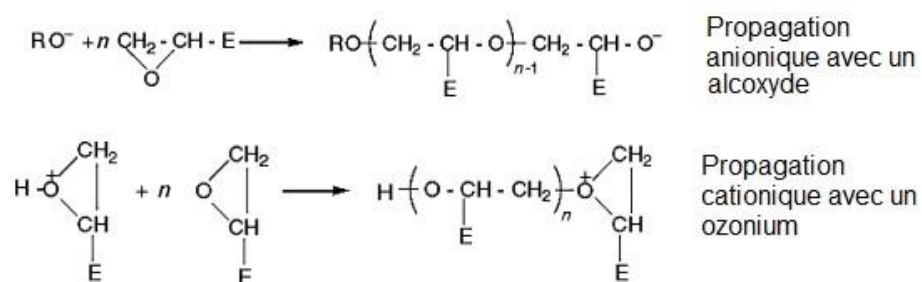


Fig.12 : Propagation par homopolymérisation, adapté de Pascault et Williams [24]

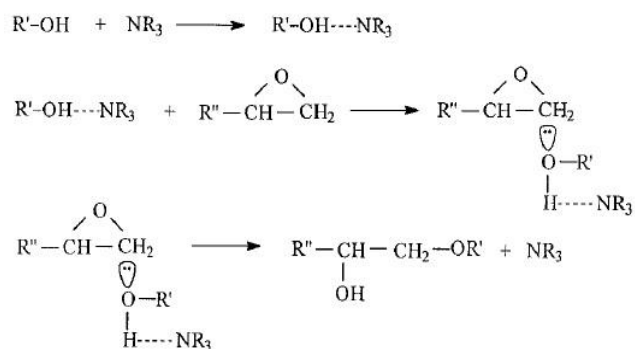
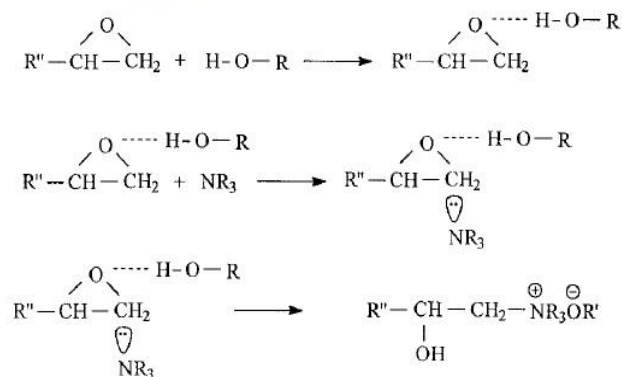
Schéma réactionnel 1**Schéma réactionnel 2**

Fig.13 : Propagations par étherification, tiré de Xu L. et Schlup J.L. [28]

L'homopolymérisation de résines époxydes a deux défauts : elle est lente, et les réactions de transfert de chaîne et de terminaison conduisent à une faible densité de polymérisation. Les performances qui en découlent sont mauvaises, et intéressent peu les industriels [29].

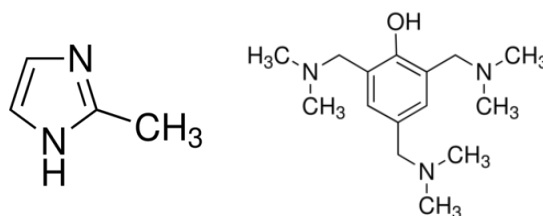


Fig.14 : À gauche, 2-méthylimidazole, à droite, 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol

2.2.3 Réticulation avec durcisseurs**2.2.3.1 Catalyseurs**

En industrie, la polymérisation de résines époxydes avec des durcisseurs fait souvent intervenir un catalyseur pour accélérer la vitesse de réticulation. Ils sont généralement mis à hauteur de 1 à 3% de la masse totale du mélange résine plus durcisseur. Les catalyseurs sont les mêmes espèces utilisées pour l'homopolymérisation des résines époxydes. Si leur utilisation n'est pas obligatoire avec les composés amines, amides ou thiols, elle est recommandée pour les anhydrides. Ce point sera abordé ultérieurement.

2.2.3.2 Réticulation avec amines/amides/thiols

Les durcisseurs amines primaires (deux hydrogènes terminaux), amides primaires et thiols ont en commun la capacité de pouvoir donner des hydrogènes pour ouvrir le cycle oxirane d'une résine époxyde [27]. Le cycle oxirane est divisé pour former un groupement hydroxyle et une liaison covalente avec le durcisseur (Fig.15). L'hydroxyle formé peut réagir avec un oxirane d'une autre molécule d'époxyde, mais la gêne stérique entourant un oxirane ayant réagi avec un durcisseur limite cette réaction. De ce fait, pour la stœchiométrie, il faut compter un oxirane pour un hydrogène réactif du durcisseur [30].

Les durcisseurs aminés sont les plus utilisés, et sont liquides à température ambiante. Les amines aliphatiques sont les plus réactives et ont une pression de vapeur élevée. A température ambiante, elles peuvent provoquer des réactions exothermiques violentes susceptibles d'émettre des COV dangereux pour la santé. Elles apportent peu de dureté, peu de résistance chimique et peu de stabilité thermique [30].

Les amines aromatiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques et de résistance chimique. Elles sont colorées et moins réactives que les amines aliphatiques, et leur utilisation nécessite généralement une chauffe et un catalyseur. Elles sont toxiques à cause du cycle aromatique. Les thiols sont très réactifs, et conduisent à des temps de gel très courts (5 minutes) à 23°C [27].

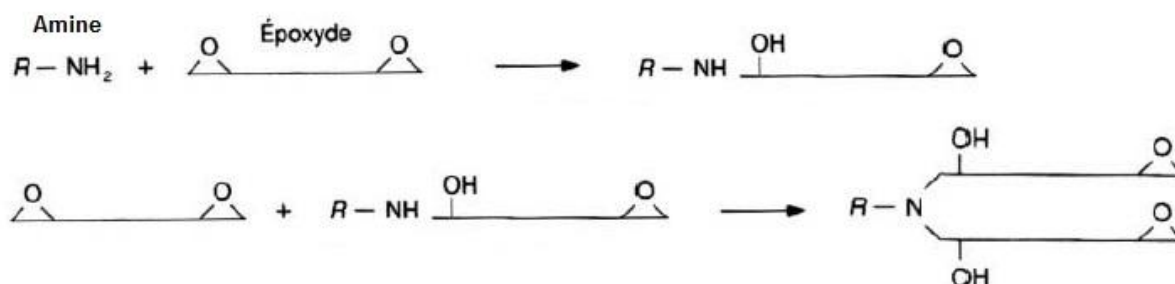


Fig.15 : Mécanismes de réticulation époxy/amine, tiré de Bardonnnet [19]

2.2.3.3 Cas du dicyandiamide, une amine primaire particulière

Le dicyandiamide (DICY) est le nom de trois tautomères dérivés de la guanidine (Fig.16). Il est considéré comme non toxique et son utilisation en industrie est très répandue. En 2002, sa production annuelle mondiale est estimée à 40000t/an [31].

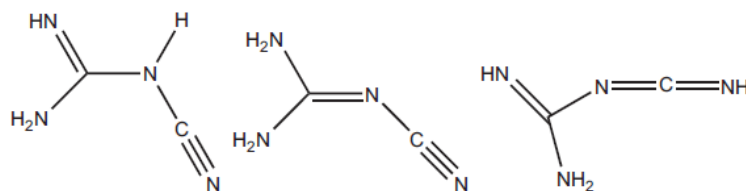


Fig.16 : Tautomères de dicyandiamide, tiré de Raetzke K. et al. [32]

Sa faible réactivité à température ambiante vient du fait qu'il est solide à température ambiante (fusion à 209.5°C), et qu'il est peu soluble dans les résines époxydes. Au-delà de 160°C, il se dissout dans la résine, et amorce une réticulation rapide avec celle-ci. Ce profil de réactivité fait de lui un durcisseur latent, et le rends prédisposé à la formulation d'encres mono-composant stockables sur plusieurs mois.

Pour réduire la température et le temps du cycle de cuisson, son utilisation fait généralement intervenir un catalyseur, souvent une amine tertiaire ou un imidazole. Les mécanismes réactionnels sont complexes et encore débattus [32][33][34], mais la majorité s'accorde à dire que malgré ses quatre hydrogènes, ce durcisseur peut former jusqu'à 7 liaisons. Les mécanismes proposés par Güthner T. et al. [35] (Fig.17), reprenant ceux de Zahir S.A. [36], sont les plus couramment admis dans la communauté scientifique : le processus passe par l'intermédiaire de l'alkylation du DICY (étapes 1 et 2), qui éventuellement enchaîne sur la cyclisation de la liaison oxirane/DICY en un zwitterion (3). Ce cycle libère ensuite une ammoniacque pour former une oxazolidine (4), qui s'hydrolyse ensuite en une oxazolidone et une cyanamide (5). La cyanamide peut à son tour réagir avec les oxiranes (alkylation, cyclisation), mais peut également se dimeriser pour reformer du DICY.

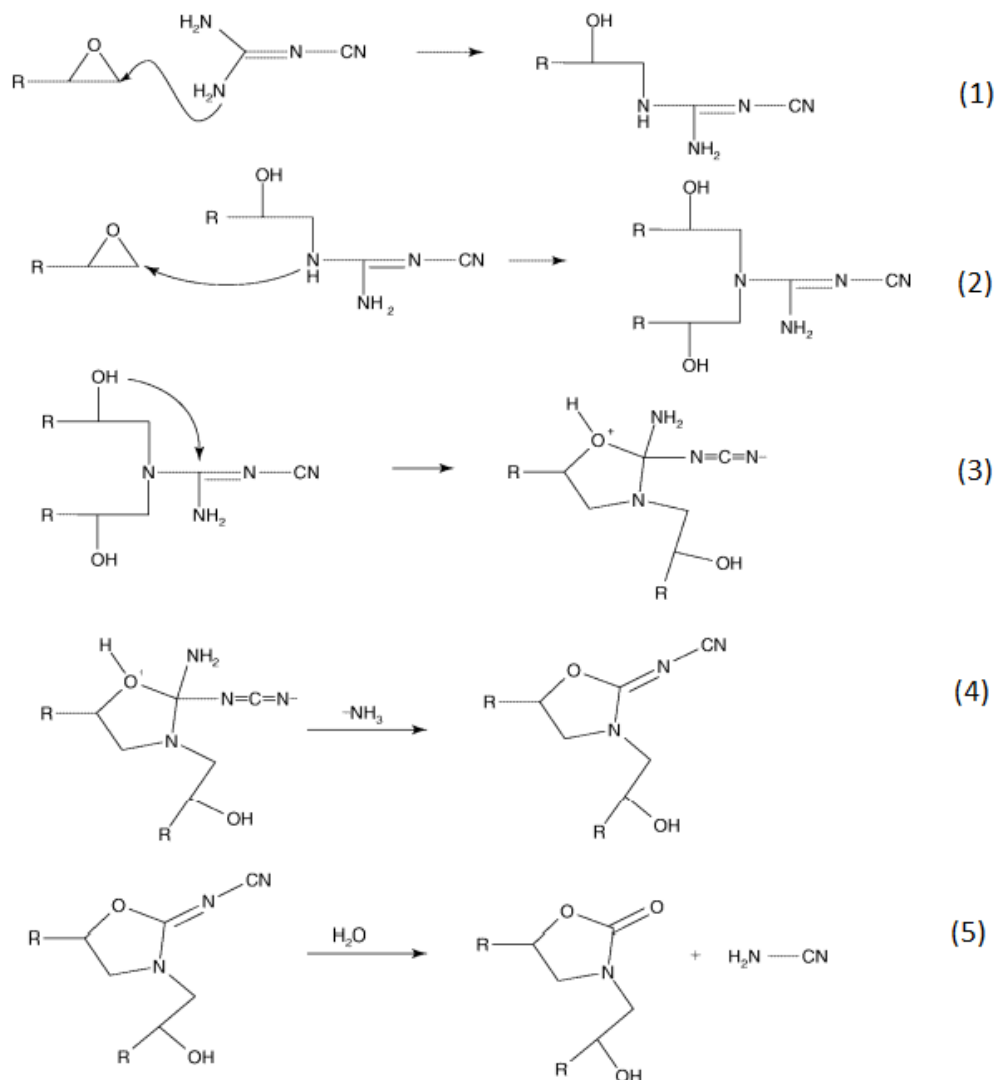


Fig.17 : Mécanismes réactionnels du DICY sur les oxiranes, tiré de Gilbert M.D. et al.[34]

Plus la température est élevée, et plus la réaction de cyclisation est favorisée [34]. De même, une température élevée (au-delà des 200°C) entraîne la dégradation du DICY en mélamine [37], et modifie des mécanismes réactionnels en jeu. Enfin, grâce au catalyseur, l'éthérification entre un hydroxyle et un oxirane fait partie des réactions parallèles contribuant à la complexité globale des mécanismes réactionnels [34].

Le DICY permet d'obtenir des films durs, résistants à l'eau et aux solvants, et son grand nombre de sites réactifs conditionne son emploi en petite quantité. Sa granulométrie doit être micrométrique pour obtenir les meilleurs films possibles, mais en dessous de 10µm, les

performances ne dépendent plus de la taille des particules [33] [37]. Son nombre de liaisons possibles étant variable, il sera fixé à 4 (pour ces 4 hydrogènes) par convention dans ce rapport.

2.2.3.4 Réticulation avec anhydrides/acides carboxyliques

Sans catalyseur, la polymérisation d'un système époxy/anhydride est extrêmement lente, même à des températures dépassant les 100°C pendant plusieurs heures [38]. Les bases de Lewis, comme les amines tertiaires ou les imidazoles, catalysent efficacement cette réaction. Plusieurs mécanismes interviennent dans cette polymérisation, ce que résume Pan X. et al. [39] (Fig.18) :

- Réaction majeure : le catalyseur réagit avec un oxirane pour former un zwitterion ayant un cation ammonium et un anion carboxylate (alcoxyde). Le mécanisme de propagation s'effectue par ouverture d'un anhydride par l'anion carboxylate. Une réaction mineure-modeste non mentionnée dans le schéma consiste en l'homopolymérisation des oxiranes : l'ion carboxylate ouvre un autre oxirane et amorce ainsi la propagation [27].
- Réaction mineure-modeste : l'anhydride réagit avec un alcool (catalyseur phénolique par exemple) pour former une liaison éther et un groupement hydroxyle. La propagation se fait par l'ouverture d'un oxirane par l'hydroxyle formé. Par la suite, l'oxirane hydrolysé peut ouvrir un autre oxirane.
- Réaction mineure : le catalyseur réagit avec un anhydride pour former un zwitterion ayant un cation ammonium et un anion carboxylate. Le mécanisme de propagation s'effectue alors par ouverture d'un oxirane par l'anion carboxylate.

Plusieurs réactions mineures ne nécessitent pas l'intervention d'anhydrides. Pour le calcul de la stœchiométrie, on compte généralement plus d'oxiranes que d'anhydrides.

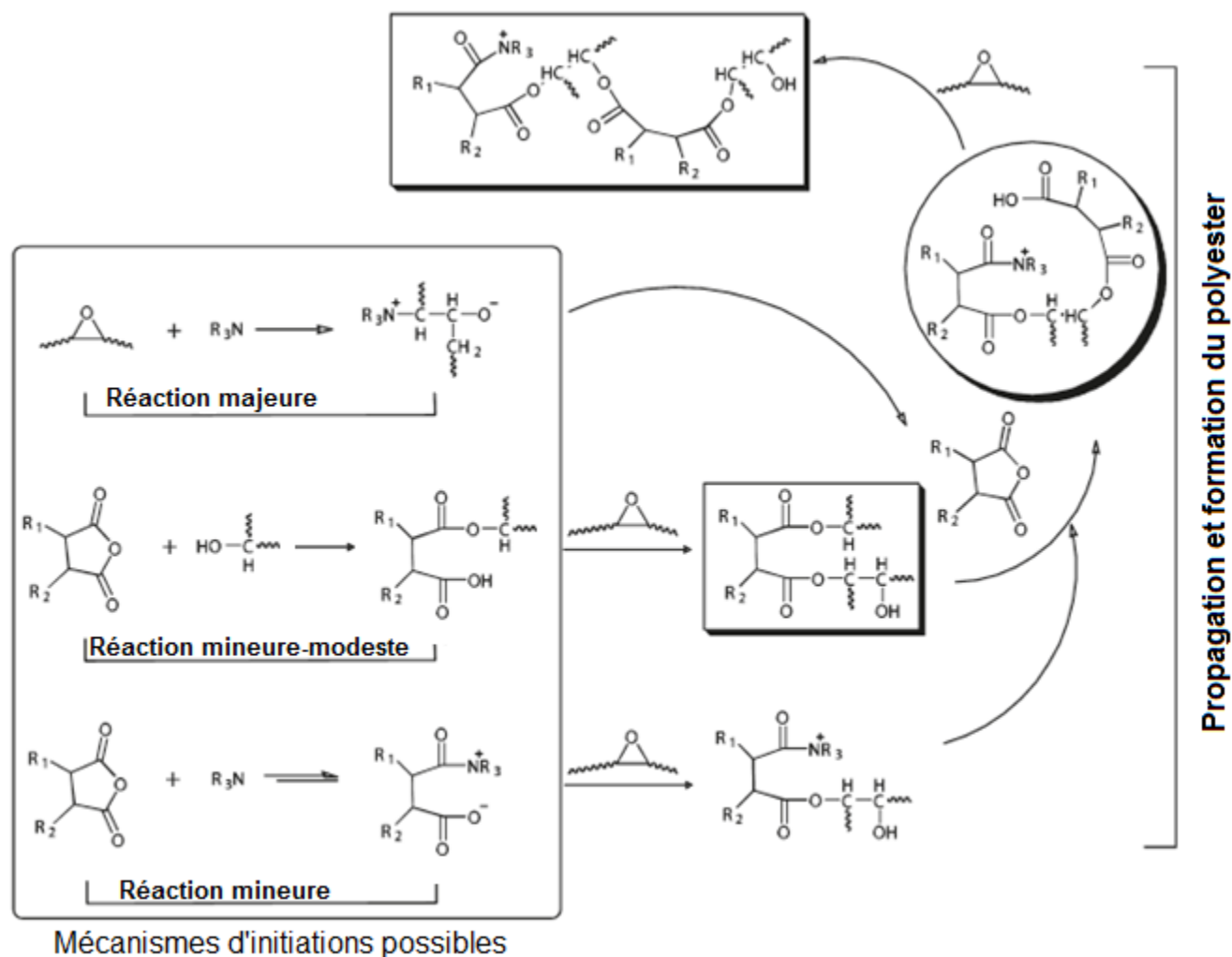


Fig.18 : Mécanismes de polymérisation époxy/anhydride, adapté de Pan X. et al [40]

L'anhydride phtalique et l'anhydride tetrahydrophthalique (Fig.19) sont les deux anhydrides les plus utilisés du marché. Ils confèrent dureté, isolation électrique, résistance chimique et de bonnes propriétés optiques aux produits finaux. Ils sont solides à température ambiante, et fondent respectivement à 132°C et 100°C. Leur utilisation est fréquente pour la réalisation de pièces massives, car ils engendrent un faible retrait et ne dégagent que très peu de chaleur lors de leur réticulation. Les réseaux époxy/anhydrides sont néanmoins sensibles à l'eau, du fait de la réversibilité de la réaction de polycondensation opérée par la résine et le durcisseur [27][41].

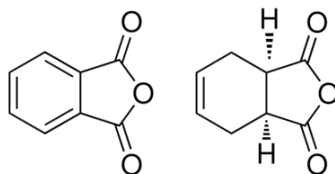


Fig.19 : A gauche, anhydride phtalique, à droite, anhydride tetrahydrophthalique

2.2.4 Polymérisation sol-gel

La polymérisation sol-gel est basée sur l'utilisation d'alcoxydes de métaux de transition (zirconium, titane, aluminium...) ou de silice de la forme $M(OR)_4$ (Fig.20).

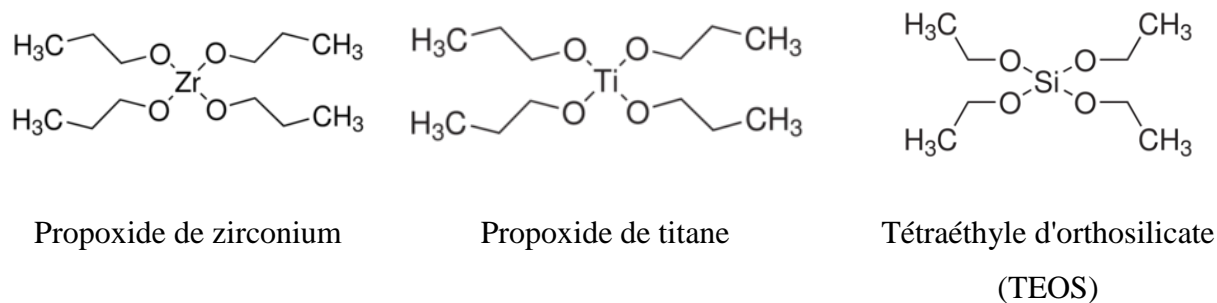


Fig.20 : Principaux alcoxydes utilisés pour la polymérisation sol-gel

Cette polymérisation survient à température ambiante, et elle peut être accélérée par apport de chaleur. "Sol-gel" vient de "solution-gélification" : le "sol" désigne le solvant dans lequel les alcoxydes sont conditionnés. Lors de son évaporation, les alcoxydes rentrent en contact d'eau ambiante et amorcent une polymérisation, formant ainsi un "gel" [42]. La polymérisation repose sur un enchainement d'hydrolyses amorcées par de l'eau, et de condensations (alcoxolation, oxolation ou ololation) entre les molécules d'alcoxydes hydrolysées (Fig.21).

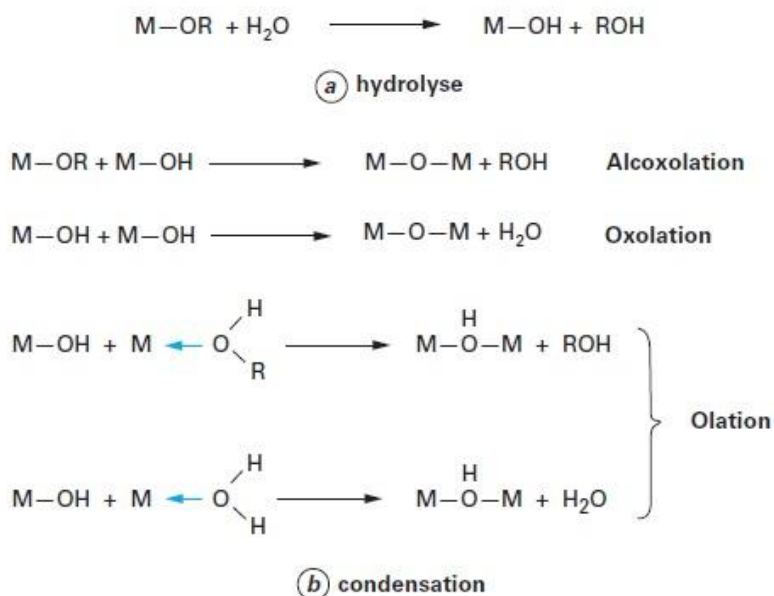


Fig.21 : Hydrolyse et condensation des alcoxydes de métaux ou de silice, tiré de Perrin [43]

En pH basique, les hydroxydes arrachent l'hydrogène des alcoxydes hydrolysés, et les espèces MO^- résultantes se condensent entre elles pour former une solution colloïdale poreuse et légère. Un pH élevé favorise plutôt l'hydrolyse, qui résulte en la polymérisation de longues chaînes d'alcoxydes, et l'obtention de réseaux denses et solides (Fig.22) [43] [44]. Ces réactions sont accélérées par une élévation de température.

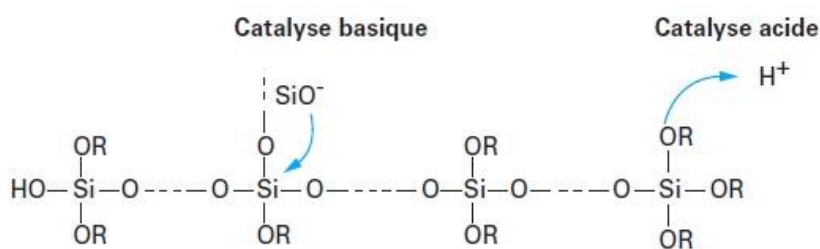


Fig.22 : Effet du pH sur les réactions d'hydrolyses et de condensations, tiré de Perrin [43]

Le TEOS est une espèce stable même en présence d'eau, et nécessite l'ajout d'un catalyseur (acide ou base) pour amorcer une polymérisation. A l'inverse, les alcoxydes à base de zirconium et de titane, du fait de leur plus grande électropositivité, réagissent spontanément avec l'eau de l'air ambiant et sont en moyenne 100 000 plus réactifs que le TEOS [45].

Les alcoxydes de métaux sont utilisables pour la réalisation de films hybrides, mi-inorganique et mi-organique avec une phase polymérique : on les appelle les ceramer (CERAmic polyMER). Les hybrides se classent en deux catégories :

- Classe 1 : alcoxydes et polymères sont liés sur le plan macroscopique, mais n'entretiennent pas de liaisons covalentes.
- Classe 2 : alcoxydes et polymères forment un réseau interpénétré grâce à l'établissement de liaisons covalentes. Ces hybrides sont des copolymères.

Teng G. et al.[46] rapportent la création de réseaux hybrides de classe 2 avec l'utilisation de propoxide de titane ou de zirconium, ainsi que d'une résine époxy biosourcée (huile de soja). Ils exploitent la réactivité des groupements hydroxyles sur les oxiranes, et la réaction de condensation entre un alcoxyde hydrolysé et l'hydroxyle d'un oxirane ouvert (Fig.23). Ces réactions se font à hautes températures.

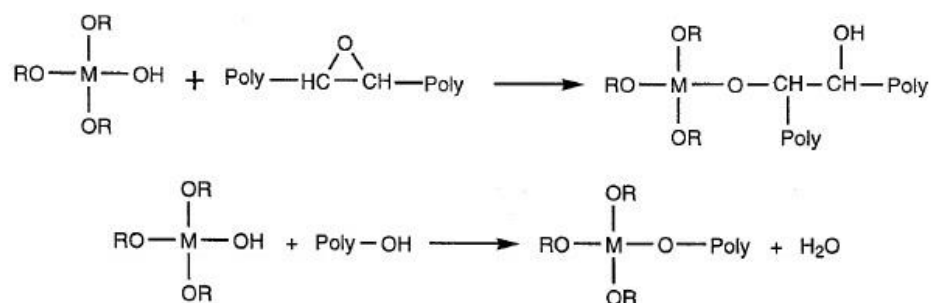


Fig.23 : Mécanisme de polymérisation entre un alcoxyde et un oxirane, tiré de Teng G. et Soucek M.D. [47]

Les interactions entre phases organiques et inorganiques sont relativement mineures, et le matériau est plus un enchevêtrement à l'échelle microscopique d'ilots céramiques dans une phase polymérique (Fig.24) [48]. Teng et Soucek [46], ainsi que Wold et al. [49] obtiennent avec cette méthode des films hybrides durs, ayant une bonne adhésion, avec des températures de transition vitreuse proche des 50°C, et des élongations à la rupture d'environ 15%.

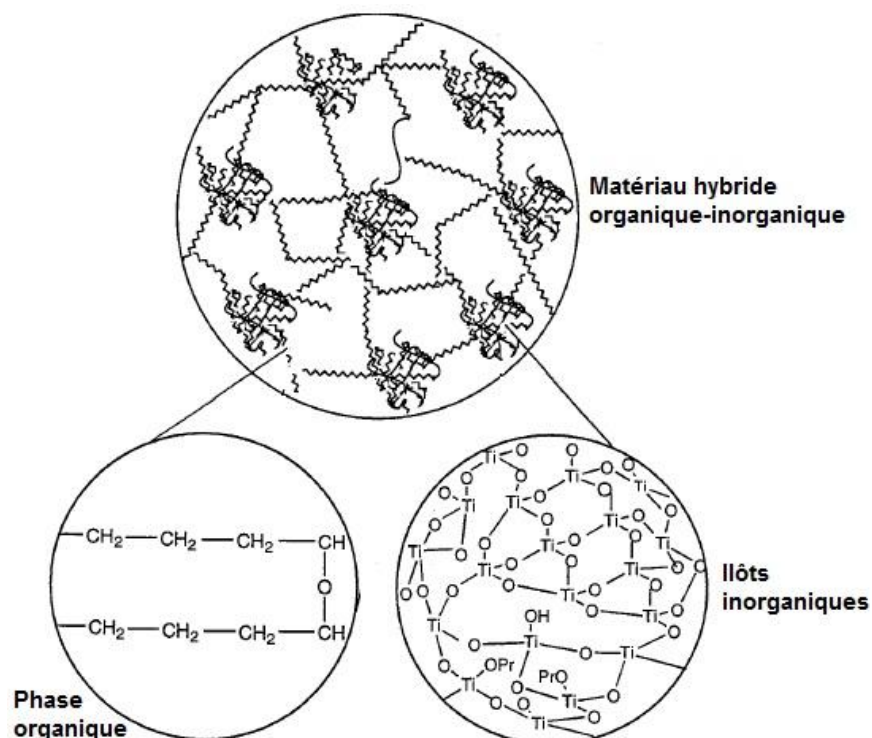


Fig.24 : Organisation des hydrides ceramer, tiré de Teng G. et Soucek M.D. [46]

Le désavantage majeur de la polymérisation sol-gel est sa grande réactivité (hors TEOS), qui conduit au gel rapide des matériaux hybrides. Les deux seules méthodes d'application des films hybrides, compatibles avec leur réactivité, sont l'enduction centrifuge et le trempage-retrait [43]. Le prix des précurseurs alcoxydes freine également leur utilisation [42].

2.3 Polymères et ressources renouvelables

2.3.1 DGEBA biosourcé

Actuellement le bisphénol A est produit à partir de la réaction de condensation entre de l'acétone et du phénol sous catalyse acide. Ces produits sont issus du procédé Hock entre du propène et du benzène, eux même issus du vapocraquage de ressources pétrolières (Fig.25) [20] [50]. De l'acétone biosourcée peut être obtenue à partir du procédé breveté ABE, pour acétone-butanol-éthanol, qui fait intervenir des réactions de fermentations avec le spore *C. acetobutylicum* [51]. De même la valorisation des déchets de l'industrie forestière constitue une source de phénol biosourcée qui intéresse des investisseurs actuels [52].

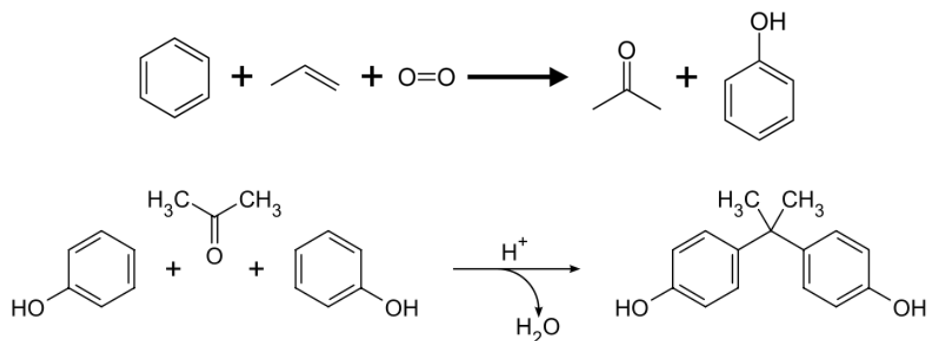


Fig.25 : Procédé Hock et synthèse de BPA

Solvay, avec sa gamme EPICEROL, produit 100 000 tonnes d'epichlorohydrine biosourcée par an. Traditionnellement fabriquée à partir de propylène, Solvay la synthétise à partir d'un sous-produit de la fabrication de biodiesel, la glycérine (tiré de www.solvaychemicals.com).

Ces alternatives permettent à la société française AMROY de produire une résine époxy DGEBA partiellement biosourcée, et commercialisée depuis 2009 sous le nom d'EPOBIOX. Cependant, l'origine biosourcée des matières premières ne règle pas les problèmes de santé liés à l'utilisation du bisphénol A, et l'utilisation de ce DGEBA biosourcé ne présente que peu d'intérêt pour ce projet de maîtrise.

2.3.2 Huiles végétales

2.3.2.1 Présentation générale

Les huiles végétales proviennent du pressage et du raffinage de divers végétaux : soja, lin, palme, maïs, olive, etc. Leur constituant principal est le triglycéride : cette molécule consiste en un glycérol sur lequel sont rattachés trois acides gras, saturés ou non (Fig.26).

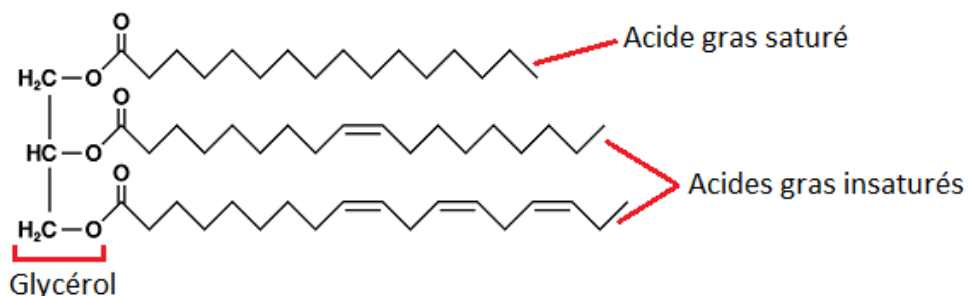


Fig.26 : Triglycéride

Ces acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques comptant souvent entre 14 et 24 carbones dans leur chaîne. Il en existe une grande diversité, et ils sont distinguables entre autres grâce à leurs insaturations et leurs conformations. Les insaturations en conformation *-trans* résultent souvent de manipulations humaines, comme l'hydrogénation. Les insaturations dites naturelles sont généralement en conformation *-cis*, ce qui entraîne le repli de l'acide gras sur lui-même dans le cas de polyinsaturations (Fig.27) [53]. Certaines huiles possèdent naturellement des groupes réactifs sur leurs acides gras : on citera l'huile de ricin, dont les acides gras possèdent une fonction hydroxyle -OH, ou encore l'huile de vernonia, qui dispose d'oxiranes [53].

Plus une huile a d'insaturations, plus elle est siccative, c'est-à-dire qu'elle séchera et durcira vite en présence d'oxygène ambiant, avec l'implication des mêmes mécanismes d'auto-oxydation que pour les résines alkydes. La siccativité d'une huile s'exprime via l'indice d'iode, et se mesure avec la méthode de Wijs [54]. Une huile ayant un indice d'iode supérieur à 170 est siccative. Entre 110 et 170, elle est dite semi-siccative. En dessous, son séchage à l'air est lent et conduit à des dépôts fragiles. L'huile de lin, composée de beaucoup d'acide linoléique (Tableau 2), a un indice d'iode d'environ 200, et l'huile de soya d'environ 130 [53].

Avec près de 130 millions de tonnes produites en 2009-2010 (Fig.28) [55], les huiles végétales abondent et s'utilisent comme lubrifiant ou comme encre d'imprimerie. Elles sont appréciées notamment pour leur bel aspect de surface et leur compatibilité avec les pigments [56].

Cependant, pour des applications mécaniquement exigeantes comme les peintures et les vernis industriels, les huiles végétales brutes ne suffisent plus. Grâce à leurs insaturations, il est possible de les transformer chimiquement pour obtenir des espèces plus performantes (réactivité, dureté, etc.), et de nombreux groupes de recherche se consacrent à cette tâche.

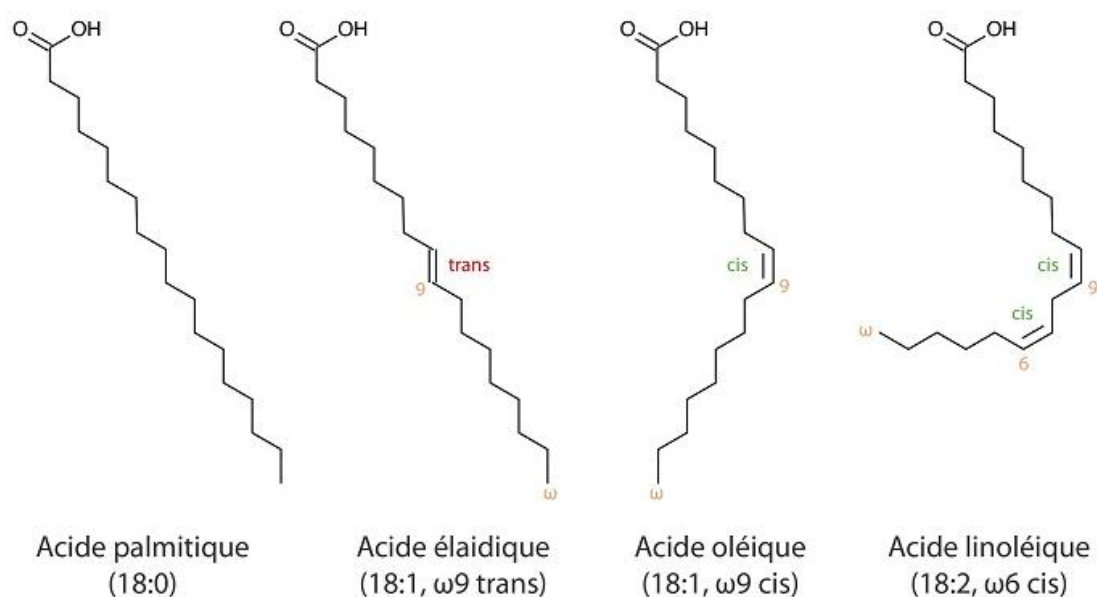


Fig.27 : Quelques acides gras végétaux, tiré de Végébon [57]

Acide gras	#C:#Insaturations	Palme	Olive	Colza	Soya	Lin
Myristique	14:0	1	0	0,1	0,1	0
Myristoléique	14:1	0	0	0	0	0
Palmitique	16:0	44,4	13,7	3	11	5,5
Palmitoléique	16:1	0,2	1,2	0,2	0,1	0
Stéarique	18:0	4,1	2,5	1	4	3,5
Oléique	18:1	39,3	71,1	13,2	23,4	19,1
Linoléique	18:2	10	10	13,2	53,2	15,3
Linoléénique	18:3	0,4	0,6	9	7,8	56,6
Arachique	20:0	0,4	0,9	0,5	0,3	0
Gadoléique	20:1	0	0	9	0	0
Eicosadiénoïque	20:2	0	0	0,7	0	0
Béhénique	22:0	0,1	0	0,5	0,1	0
Érucique	22:1	0	0	49,2	0	0
Lignocérique	24:0	0	0	1,2	0	0
Moyenne d'insaturations par triglycéride	-	1,8	2,8	3,8	4,6	6,6

Tableau 2 : Pourcentage en acides gras de triglycérides de quelques huiles végétales, tiré de Petrovic et al.[58]

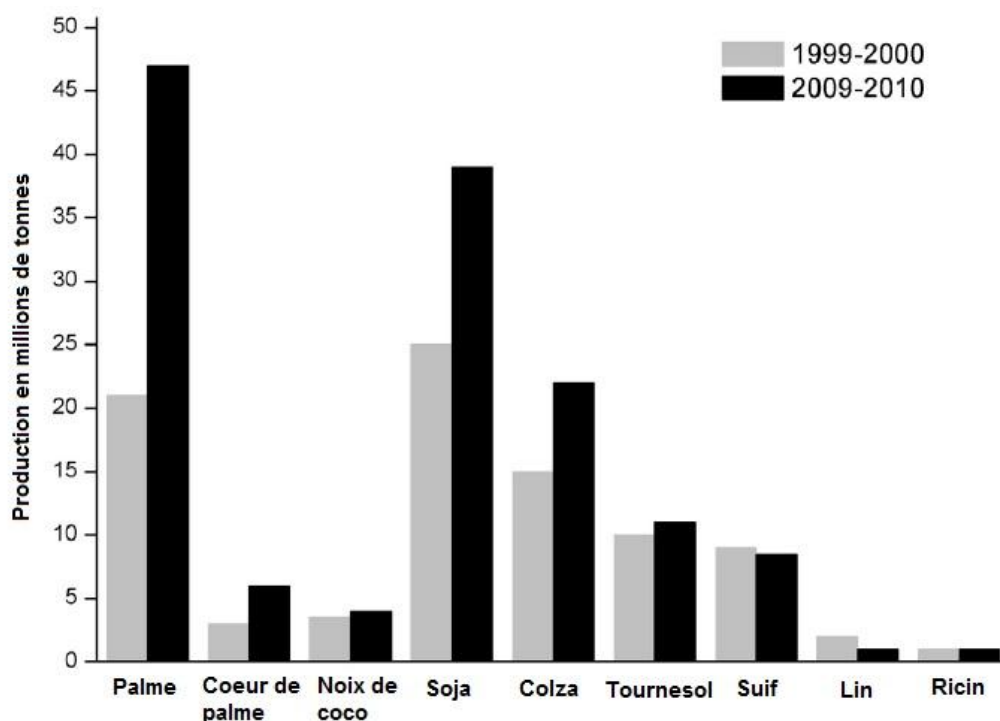


Fig.28 : Évolution de la production mondiale des huiles végétales, adapté de Fertier et al.[55]

2.3.2.2 Utilisation comme précurseurs

Les huiles végétales, souvent de lin et de soja, sont déjà utilisées pour la formulation de résines alkydes commerciales (Vandeputte, Sigma, Nuplex). Leurs acides gras sont transformés en résine alkyde lors de la transestérification des triglycérides par du glycérol [15].

La transestérification est une réaction chimique permettant d'interchanger le groupement organique R'' d'un ester avec le groupement organique R' d'un alcool (Fig.29) [59]. Dans le cas d'un polyester de haute masse moléculaire, cette transformation chimique, associée à un alcool de faible masse molaire, permet de couper les longues chaînes du polyester et ainsi réduire ainsi sa masse moléculaire et d'en faire une entité plus réactive.

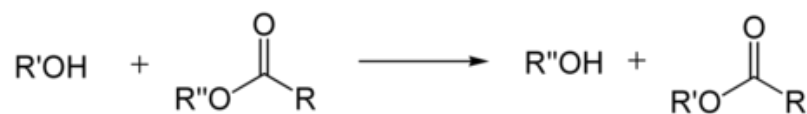


Fig.29 : Principe de la transestérification avec échange de groupements organiques

Traditionnellement les résines alkydes sont réticulées avec des carboxylates métalliques bien souvent toxiques. Van Haverem et al [11][18][60] développent de nouveaux siccatifs à base de fer et d'acide ascorbique : les réactions d'oxydoréduction entre l'acide ascorbique et le fer génèrent des ions métalliques facilitant la décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres.

Ces catalyseurs, non toxiques, ont été testés sur des résines alkydes solubilisées ou en émulsions aqueuses, et ont conduit à des films ayant des propriétés mécaniques et de séchage similaires à ceux réticulés avec des siccatifs au cobalt. Ils ont néanmoins deux inconvénients : leur coloration importante, et le fait qu'ils ne soient pas disponibles sur le marché.

2.3.2.3 Réaction d'époxydation et d'hydrolyse

L'époxydation de triglycéride est bien documentée dans la littérature scientifique [20][61][62]. La méthode classique consiste à mettre en contact un acide carboxylique et du peroxyde d'hydrogène pour former un peracide. Ce composé réagit ensuite avec les insaturations des triglycérides pour former le cycle oxirane (Fig.30) [63]. Avec cette méthode, le pH ne doit pas être trop acide et la température ne pas excéder 60°C sous peine d'obtenir l'ouverture des oxiranes synthétisés par l'acide carboxylique.

Les triglycérides époxydés peuvent être la base de nouveaux composés, comme le montrent Ahmad et al. [64]. Les oxiranes sont mis en contact avec de l'acide sulfurique à 60°C, et réagissent avec les hydroniums pour former deux terminaisons hydroxyles (Fig.30). Ces triglycérides peuvent ensuite être mis en réaction avec des isocyanates pour la synthèse de polyuréthane, comme le font Petrovic et al. [58] ou Kaushik et Singh [65].

Les isocyanates restent cependant problématiques. Tamani et al. [66], ainsi que Parzuchowski et al. [67] s'en passent pour la synthèse d'un dérivé du polyuréthane, les polyhydroxyuréthanes : à l'aide d'un ammonium quaternaire halogéné jouant le rôle de catalyseur, des triglycérides époxydés réagissent avec du dioxyde de carbone (pression ambiante, 100°C) pour former un cycle carbonate de 5 atomes. Ce cycle, très réactif aux attaques nucléophiles, réagit ensuite avec une amine aliphatique pour former le polyhydroxyuréthane (Fig.31).

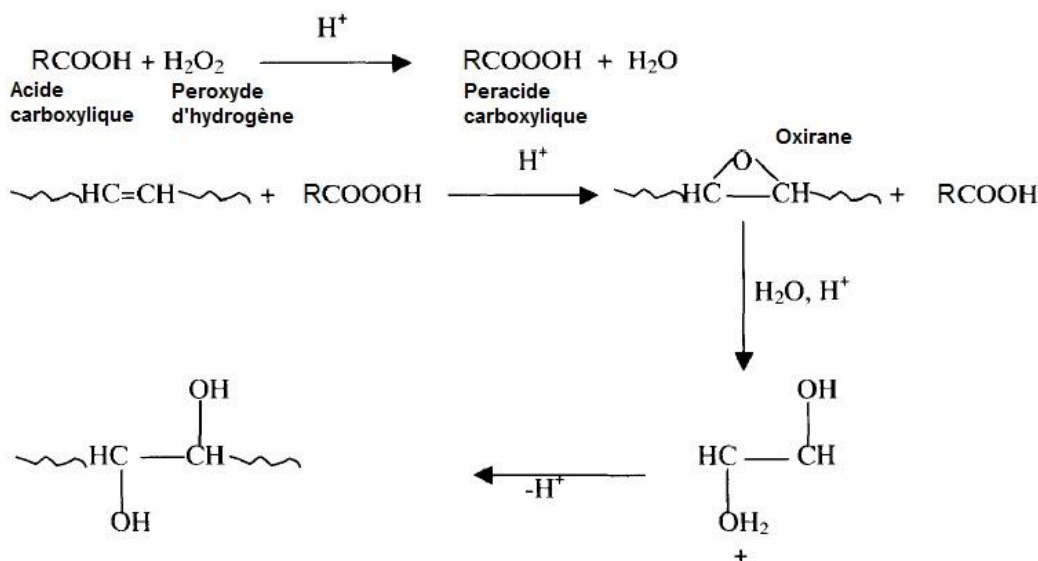


Fig.30 : Époxydation et hydrolyse des insaturations, tiré d'Ahmad et al. [64]

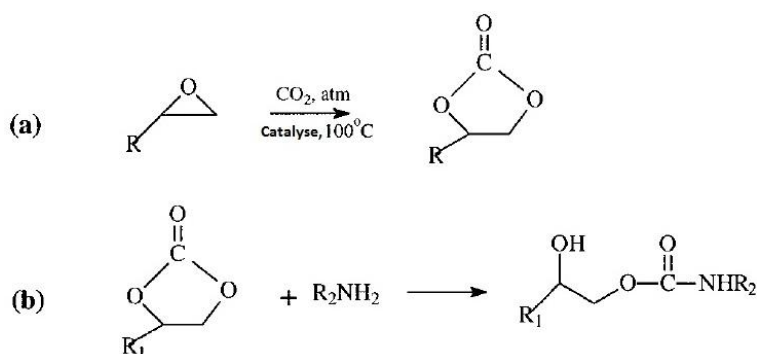


Fig.31 : Obtention de polyuréthane sans isocyanates, tiré de Tamani et al. [66]

D'une façon générale, les auteurs rapportent que les dérivés d'huiles végétales donnent des produits réticulés flexibles ou durs, avec une température de transition vitreuse avoisinant les 0°C, un bel aspect de surface, une coloration légère et une réactivité correcte. Leur point faible concerne leur résistance thermique, car les impuretés contenues dans les huiles (acides gras libres) se dégradent en acroléine vers 180°C en générant de la fumée et une coloration [56] [68]. Plusieurs résines à base d'huiles végétales sont disponibles commercialement.

2.3.2.4 Biodégradabilité des réseaux polymériques à base d'huiles végétales

La biodégradabilité des produits issus des huiles végétales fut étudiée par Shogren R.L. et al [69]. La lipase, enzyme capable de briser les liaisons ester liant les acides gras au glycérol, voit

son activité compromise par la réticulation. Plus la réticulation est dense, plus les gênes stériques sont importantes, et moins la lipase dégrade les triglycérides. De plus, même si la lipase dégrade les liaisons glycérol/acides gras, les ponts réticulés, dépendamment de leur nature, peuvent bloquer la biodégradabilité :

- Pour des réseaux polymériques obtenus par auto-oxydation, la densité plutôt faible de réticulation ne gêne pas la biodégradation.
- Les réseaux huiles époxydées/acide carboxylique sont moins sensibles à l'action de la lipase, mais leurs liaisons esters sont sensibles aux estérases, et plus généralement à l'eau.
- Les réseaux obtenus par l'homopolymérisation de résines époxydes sont très denses, et les liaisons éthers sont difficiles d'accès aux systèmes biologiques susceptibles de les dégrader.
- Les réseaux époxy/amines ne sont pas sensibles à l'hydrolyse, et bloquent l'action de la lipase.

2.3.3 Polyols

2.3.3.1 Présentation générale

L'amidon (amylose et amylopectine), le saccharose et la cellulose sont des glucides complexes (polysaccharide) que l'on retrouve dans le maïs, la pomme de terre, le coton, le bois, le riz, l'orge, etc. Ce sont des ressources renouvelables abondantes, et leur transformation permet d'obtenir une grande variété de polyols non nocifs pour la santé : sorbitol, maltitol, isosorbide, résorcinol, glycol ou encore glycérol (Fig.32). Environ 5 millions de tonnes de céréales sont transformées en amidon en France par année [70]. L'huile de ricin est également une source naturelle de polyol [71].

Roquette Frères (www.roquette.fr) est un grand groupe français de transformation d'amidon de maïs et de pomme de terre. Avec des réactions chimiques comme l'hydrogénation et la déshydratation, il propose une gamme étendue de polyols biosourcés : maltitol, sorbitol, mannitol, xylitol et isosorbide. Son programme BioHub, étudie la mise en place de procédés enzymatiques plus écologiques pour sa production de polyols, et en particulier d'isosorbide. En parallèle, la fermentation de sucre permet d'obtenir des polyols simples comme le 2,3-butanediol ou 1,3-propanediol [11]. Zhao et al. [52] et Metrey D. [72] montrent également que la

fermentation des déchets du bois (écorce), sous-produits de l'activité forestière, est une source intéressante de composés phénoliques.

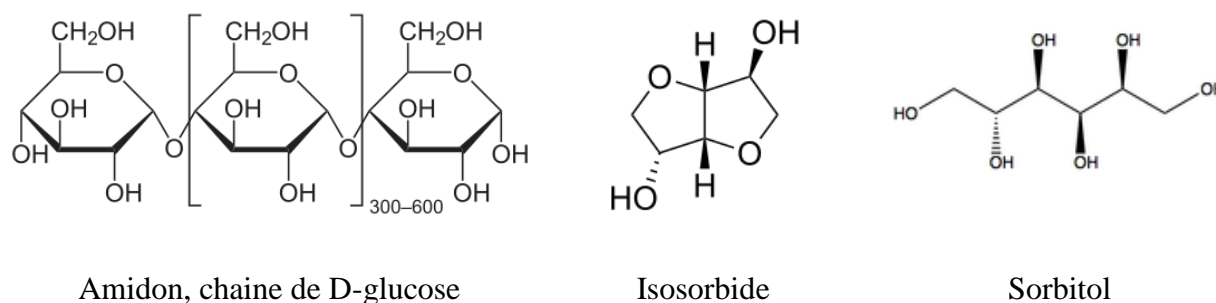


Fig.32 : Amidon et polyols dérivés

2.3.3.2 Utilisation comme précurseurs

Yeganeh et al. [73] utilisent conjointement de l'huile de ricin et du TDI pour synthétiser une résine polyuréthane partiellement biosourcée. Une cuisson à 180°C pendant 30 minutes a permis d'obtenir des films résistants, ayant une température de transition vitreuse proche des 60°C et relativement élastique (entre 5% et 20% d'élongation à la rupture).

Zhao et al. [52] utilisent quant à eux le phénol issu d'écorces d'arbres (issu de la décomposition de la lignine) pour synthétiser une résine phénol-formaldéhyde (phénolique), alors que ce type de résine est traditionnellement fabriqué avec du phénol pétrosourcé. Metrey D. [72] va plus loin en se passant du formaldéhyde, considéré toxique pour la santé, mais son étude, motivée par des intérêts commerciaux, ne mentionne pas les produits alternatifs utilisés. Les résines phénoliques sont typiquement utilisées pour la fabrication de circuits imprimés, car elles sont très rigides, dures, et résistent bien à la chaleur [27].

Les polyols biosourcées sont aussi utiles pour la synthèse de résine alkyde. Une partie du glycérol utilisé pour leur synthèse est biosourcé, et Van Haveren et al [60] rapportent le cas d'utilisation d'isosorbide et de sorbitol pour l'élaboration de résines alkydes à hautes performances. Couplés à des siccatifs à base de fer et d'acide ascorbique, les systèmes mis au point par cette équipe de chercheurs sont performants, avec des températures de transition vitreuse supérieures à 45°C, un bel aspect de surface, une faible coloration et une bonne dureté. Le point négatif des systèmes abordés sont qu'ils ne sont pas commercialisés.

2.3.3.3 Réaction d'époxydation

Chrysanthos M. [74] a synthétisé une résine époxyde à partir d'isosorbide (Fig.33) et d'épichlorhydrine et de soude, selon le même procédé utilisé pour la synthèse des DGEBA. Une autre voie, exploitée par Feng et al. [75] consiste à faire réagir un halogénure d'allyle sur les fonctions hydroxyles du polyol, puis de faire réagir les insaturations avec un peracide pour générer les cycles oxiranes.



Fig.33 : Diglycidyl éther d'isosorbide, tiré de Busto et al. [76]

Ces diglycidyl éther d'isosorbide se sont montrés être des alternatives convaincantes au DGEBA, avec des similarités en termes de propriétés mécaniques (module d'élasticité), thermiques (T_g et température de dégradation thermique) et de réactivité. Leur point faible est leur comportement hydrophile : les cycles éthers aliphatiques sont très polaires, et l'accumulation d'eau dans les réseaux polymériques entraînent une plastification et une perte de performances de ces derniers [77]. En comparaison, les DGEBA et leurs cycles aromatiques sont moins polaires, malgré la liaison éther, et sont de ce fait moins sensibles à la plastification par l'eau.

Du sorbitol fut aussi époxydé par Shibata et al.[78], toujours avec l'épichlorhydrine et de la soude. Ces époxydes sont plus flexibles que celles à base d'isosorbide, et ont un comportement hydrophile similaire au DGEBA [77]. Ces deux types de résines époxydes sont actuellement en développement chez plusieurs industriels, qui commencent à les proposer pour des fins de recherche et de développement (R&D).

2.3.4 Polyesters

2.3.4.1 Présentation générale

Les polyesters sont des polymères possédant le motif de répétition ester [27] [59]. Ils peuvent être thermoplastiques (polyéthylène téréphtalate, polycarbonate, etc.) ou thermodurcissables. Ils sont synthétisés à partir de la polycondensation entre un polyol et un

polyacide, le plus souvent un diol et un diacide. Parmi les diols utilisés, on citera : l'éthylène glycol, le propylène glycol, le bisphénol A. Les diacides courants ou leur anhydride sont : acide téréphthalique, anhydride maléique, anhydride tétrahydrophthalique.

Les résines polyesters thermodurcissables sont des résines polyesters insaturées : la polymérisation de ces insaturations par l'ajout d'un catalyseur radicalaire (comme le peroxyde de benzoyle) permet d'obtenir un réseau réticulé. La réaction de l'anhydride maléique sur l'éthanediol-1,2 permet d'obtenir de type de résine [79]. Elles sont solides à température ambiante, et sont dissoutes dans du styrène ou du méthacrylate de méthyle, des réactifs diluants du fait de leurs insaturations, pour en faciliter l'utilisation. Elles permettent d'obtenir des produits résistants aux solvants et à l'oxydation, mais sont sensibles à l'eau à cause de la réversibilité de la réaction de polycondensation [21]. De même, le styrène, ainsi que certains polyols comme le bisphénol A, sont toxiques pour la santé [80].

L'acide polylactique (PLA) et le polybutyrate succinate (PBS) sont deux polyesters biosourcés connaissant une popularité croissante auprès des industriels. Le PLA est synthétisé à partir d'une réaction de polycondensation de l'acide lactique, et le PBS grâce à la polycondensation entre de l'acide succinique et du butandiol [81]. Ces deux polyesters sont biodégradables et hydrophiles. Ce sont des thermoplastiques, et leur utilisation en lave-vaisselle peut être problématique l'importante plastification causée par l'eau à 70°C.

2.3.4.2 Poly-3-hydroxybutyrate (PHB)

Les polyhydroxyalcanoates sont une famille de polyesters saturés produits entre autres par la bactérie *alcaligene eutrophus*. Le poly-3-hydrobutyrate (PHB) (Fig.34) est le polyhydroalcanoate le plus courant : il est isotactique et est hautement cristallin. Sa température de fusion est de 180°C et sa Tg est de 5°C. Il est comparable au polypropylène isotactique, mais est plus cassant et moins extensible (8% contre 400% d'allongement à la rupture) [82]. Pour le flexibiliser, il est souvent mélangé avec un poly-3-hydroxyvalérate. Il est biodégradable, biocompatible, et sa relative résistance à l'hydrolyse le rend intéressant pour des applications au contact de l'eau [83]. Sa production avoisine la centaine de tonnes par an, avec des sociétés comme Biomatera ou Metabolix [82]. Son utilisation conjointe avec des époxydes, ou plus généralement pour la formulation d'encres, n'est pas documentée dans la littérature scientifique.

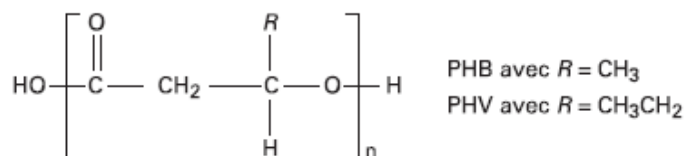


Fig.34 : Molécule de PHB ou de polyhydroxyvalérate, adapté de Castelan [84]

2.3.5 Polysaccharides et protéines

Les polysaccharides sont abondants dans la nature. L'amidon, issu de diverses céréales, est un enchainement du motif D-glucose : 100 en moyenne pour sa forme amylose, et 10000 à 100000 pour sa forme amylopectine [82]. La cellulose, issue principalement du bois, est composée de motifs de D-anhydroglucopyranose, entre 200 et 15000 [82]. La chitine est obtenue par extraction et broyage, la déminéralisation et la déprotéination des coquilles d'insectes ou de crustacés. Le chitosan résulte de la réaction de désacétylation de la chitine [84]. Ces polymères de haute masse moléculaire sont raffinés, adjoints de charges, puis utilisés comme thermoplastiques pour la réalisation de pièces de soufflage ou d'injection.

Les protéines sont des chaînes d'acides aminés reliées entre elles par des liaisons peptidiques. Ces chaînes ont une masse molaire moyenne en nombre allant de 10000 g/mol à quelques millions de g/mol. Le blé, le soja ou le lait sont des sources naturelles de protéines [82].

Les polysaccharides et les protéines sont biodégradables et servent souvent pour la fabrication d'objets jetables : sacs, couverts, etc. Ils sont prometteurs et peu chers, en particulier ceux à base d'amidon. Ils sont cependant particulièrement hydrophiles, bien qu'insolubles dans l'eau, et perdent leurs propriétés mécaniques au fil de la plastification. De même, ils sont sensibles à la chaleur et se dégradent dès à 150°C en jaunissant [84].

2.4 Systèmes biosourcés commercialement disponibles

2.4.1 Acide gras insaturé et Sefose par P&G Chemicals

Les acides gras insaturés sont présents dans la majeure partie des huiles commercialisées, et il est aisé de s'en procurer chez un grossiste ou une coopérative agricole. L'huile de lin, la plus siccative des huiles, est facilement disponible car le lin est cultivé partout dans le monde.

Un dérivé d'acide gras est commercialisé par le groupe Procter and Gamble Chemicals. Il s'agit d'un ester de sucrose d'huile de soja vendu sous le nom de Sefose (Fig.35). Le procédé de synthèse ne nécessite pas de solvant et est protégé par le brevet US6121440 [85].

Il est non toxique, présente une densité d'insaturation plus élevée que celle des triglycérides, et est issu à 100% de ressources renouvelables. Sa fiche technique le mentionne comme utilisable comme composant de peinture et d'encre industrielles. Son indice d'iode est de 117, ce qui la classe comme composé semi-siccatif, et sa viscosité dynamique à 23°C est de 425mPa.s [39]. P&G a eu la gentillesse de fournir gratuitement au projet 1L de Sefose.

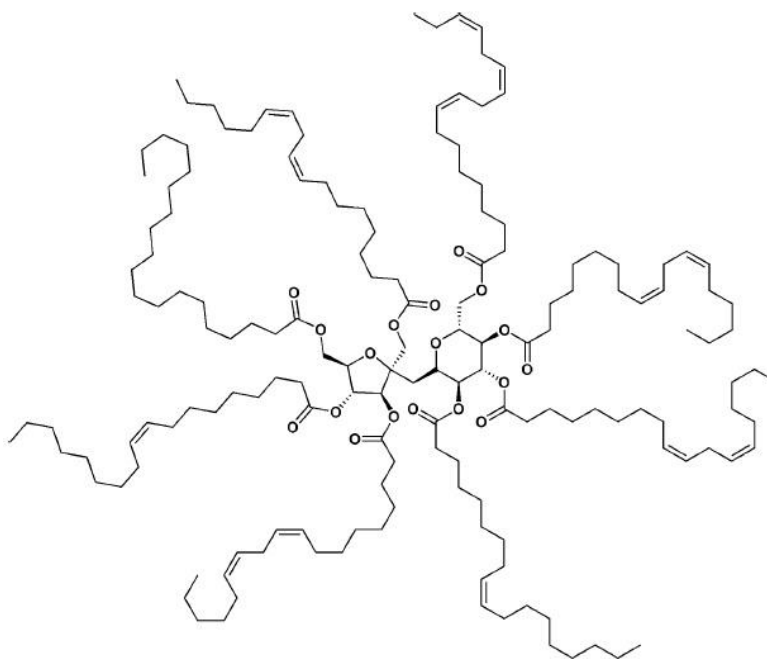


Fig.35 : Molécule de Sefose, tiré de www.pgsefose.com

2.4.2 Résines époxy et dérivés

2.4.2.1 Vikoflex 7170 et 7190 par Arkema

Arkema commercialise deux résines époxy biosourcées : la Vikoflex 7170, issue d'huile de soja, et la Vikoflex 7190, issue d'huile de lin (Fig.36).

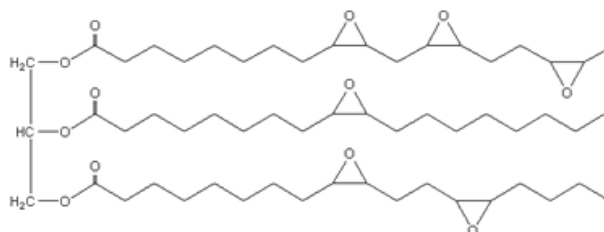


Fig.36 : Triglycéride époxydée, base des résines époxy Vikoflex 7170 et 7190

Le procédé d'époxydation est inconnu. Ces produits ont été initialement conçus pour la plastification et la stabilisation du PVC extrudé, calandré ou moulé. Néanmoins ils sont compatibles pour des applications alimentaires du fait de leur innocuité et de leur faible odeur. Le Vikoflex 7190 possède plus d'oxiranes que le Vikoflex 7170 (Tableau 3), car l'huile de lin possède plus d'insaturations que l'huile de soja : les performances théoriques du Vikoflex 7190 seront supérieures à celles du Vikoflex 7170.

Propriétés	Vikoflex 7170	Vikoflex 7190
Pourcentage massique d'oxirane	7,0% min	9,0% min
Densité à 25°C	0,993	1,03
Viscosité Stockes à 25°C	7.1	8.3
Nombre moyen d'oxiranes par molécule	4.6	6.6

Tableau 3 : Quelques propriétés des Vikoflex 7170 et 7190, tiré de www.arkema.com

Arkema a grandement coopéré au projet en fournissant gratuitement plusieurs échantillons de Vikoflex 7190 et 7170.

2.4.2.2 NC-514 par Cardolite Corporation

La noix de cajou, fruit de l'anacardier, possède une coque riche en cardanol, une huile phénolique qui possède à la fois des insaturations et une fonction alcool. Avec du phénol et de

l'épichlorhydrine, Cardolite transforme ce cardanol en diglycidyl éther de cardanol (Fig.37), mais également des époxy novalac avec l'utilisation de formaldéhyde.

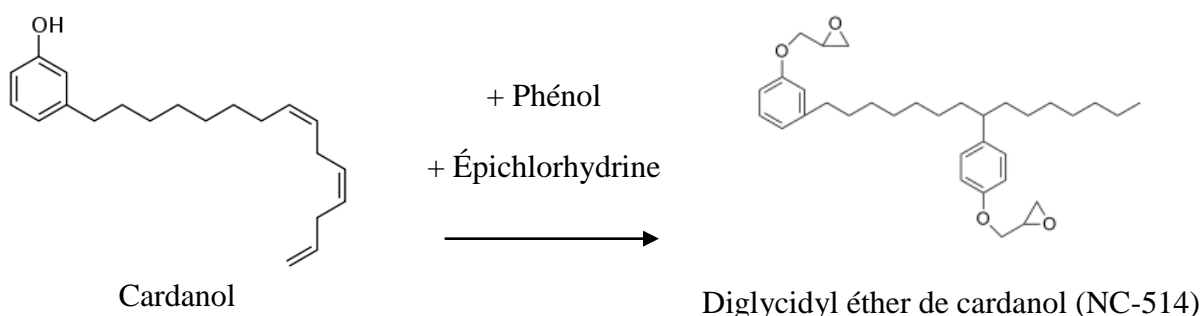


Fig.37 : Synthèse du diglycidyl éther de cardanol (NC-514)

Le NC-514 a une couleur très foncée (17 sur 18, échelle de Gardner), ce qui peut nuire à l'aspect esthétique des encres claires. Sa viscosité est de 25 Pa.s à 23°C, sa densité vaut 1,1, et sa durée de vie en stockage est d'environ 6 mois.

Cardolite vend le NC-514 comme une alternative au DGEBA : ces résines ont la même réactivité, les mêmes propriétés de résistance chimique, et le NC-514 est plus flexible grâce à ses chaînes aliphatiques. 3L de NC-514 ont pu être obtenus gratuitement de la part de Cardolite.

2.4.2.3 Autres résines

CVC Emerald commercialise depuis peu une résine époxyde à base de sorbitol, et propose également une résine époxyde dérivée d'isosorbide uniquement à des fins de R&D. Ces résines ont été reçues à la fin du projet, et par manque de temps, n'ont pas pu faire l'objet d'une étude exhaustive.

2.4.3 Durcisseurs pour époxy

2.4.3.1 Pripol et Priamine par Croda

Pripol et Priamine sont deux gammes de durcisseurs pour époxy commercialisées par Croda, et issues de la transformation d'acides gras naturels (Fig.38). Le procédé de conversion est inconnu.

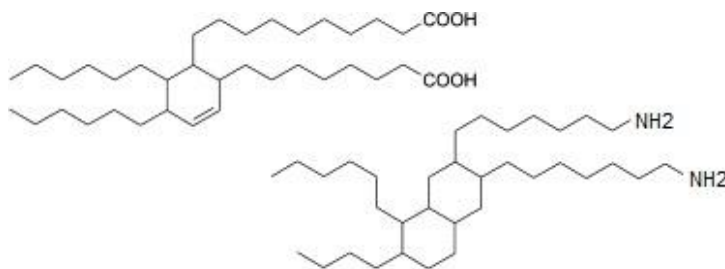


Fig.38 : Structures possibles des durcisseurs Pripol et Priamine, tiré de El Fray et al. [86]

Du Pripol et du Priamine ont été obtenus pour ce projet. Le Priamine est très coloré, et peut poser des problèmes pour les encres claires. Les Pripol sont visqueux, et leur usage se fera préférentiellement avec des résines peu visqueuses (Tableau 4).

Propriété	Pripol 1009	Pripol 1025	Primaine 1071
Viscosité (Pa.s, 40°C)	2,67	2,67	-
Couleur (Gardner)	4	6	17
Densité	0,95	0,95	0,9

Tableau 4 : Quelques propriétés des durcisseurs Pripol et Priamine, tiré de www.croda.com

Ces deux durcisseurs ont été testés grâce à l'envoi d'échantillons gratuits par Croda.

2.4.3.2 Phenalkamine par Cardolite

Cardolite commercialise deux durcisseurs de type phenalkamine (Fig.39) issus du cardanol : le NX-2009 et le Lite-2002LP. Ces deux durcisseurs sont semblables en termes de propriétés et de caractéristiques (Tableau 5), le Lite-2002LP a été néanmoins connu pour avoir une durée de vie en pot plus longue : à même formulation, gel en 51min pour Lite-2002LP, et 35min pour NX-2009.

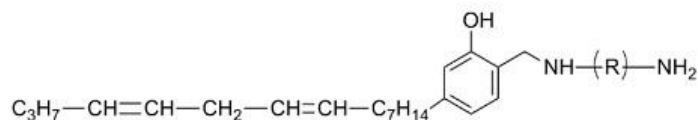


Fig.39 : Structure générale d'un phenalkamine, tiré de Chrysanthos M. [74]

Les phenalkamines sont obtenues via la réaction de condensation de Mannich, avec une mole de cardanol, deux moles de formaldéhyde et deux moles d'une polyamine aliphatique ou aromatique. La polyamine, habituellement de l'éthylène diamine ou du diéthylènetriamine, donne

la structure à la chaîne *R* (Fig.39). Même si le phenalkamine possède un noyau aromatique, les groupements amines de la chaîne aliphatique greffée sont terminaux : ces durcisseurs sont ainsi considérés comme des amines aliphatiques. Comme pour le NC-514, ces deux durcisseurs ont pu être obtenus gratuitement.

Propriété	NX-2009	Lite-2002LP
Viscosité (Pa.s, 23°C)	370	650
Couleur (Gardner)	7	10
Densité	1,04	0,99
Durée de vie en pot (mois)	12	12

Tableau 5 : Quelques propriétés de NX2009 et Lite2002LP, tiré de www.cardolite.com

2.4.4 Polyesters

Le marché compte actuellement plusieurs distributeurs de PHB : Biomer (Allemagne), Biocycle (Brésil) et Métabolix (Etats-Unis). Tous trois vendent un PHB de haute masse moléculaire (M_n environ égale à 100000) se présentant sous la forme d'une poudre blanche.

Métabolix mentionne les propriétés suivantes pour son produit : température de fusion = 182°C, densité=1,18, température de transition vitreuse=2°C. Les particules de PHB s'organisent selon un réseau très aéré, ce qui peut entraîner une forte augmentation de la viscosité lors de son intégration dans les mélanges. Son rôle est celui de charge, pour l'augmentation du taux de biosourcé et possiblement l'amélioration des propriétés mécaniques des encres. Biomer a fourni gratuitement 500g de PHB au projet.

2.4.5 Résines polyuréthanes

Sandtech et Bioresin (www.bioresin.fr) proposent des résines polyuréthane biosourcées de la gamme Biothan. Cependant très peu d'informations techniques sur ces résines sont disponibles, et les tentatives pour entrer en contact avec ces sociétés n'ont pas abouti. Ainsi ces résines polyuréthane biosourcées n'ont pas pu être testées.

CHAPITRE 3 METHODOLOGIE

3.1 Matériaux utilisés

Le tableau suivant recense les produits utilisés pour les travaux de ce projet. Les produits ont été utilisés tels que conditionnés, sans purification supplémentaire.

Nom	Fournisseur	Remarques	Abréviati on	Biosourcé	Type
2-methylimidazole 99%	Sigma-Aldrich		2MI	Non	Catalyseur
Epikure 3253	Momentive	Tris (dimethyl amino-methyl) phénol, aminophénol tertiaire	3253	Non	Catalyseur
Polyhydroxybutyrate (PHB)	Métabolix	Mn = 100000	PHB	Oui	Charge
4-aminophenyl sulfone 97%	Sigma-Aldrich		Dapsone	Non	Durcisseur
Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride 95%	Sigma-Aldrich		4H	Non	Durcisseur
Dicyandiamide 99%	Sigma-Aldrich		DICY	Non	Durcisseur
Epikure 3270	Momentive	Amine aliphatique modifiée	3270	Non	Durcisseur
LITE 2002LP	Cardolite Corporation	Phenalkamine	Lite	Oui	Durcisseur
NX-2009	Cardolite Corporation	Phenalkamine	NX	Oui	Durcisseur
Anhydride phtalique 99%	Sigma-Aldrich		Phta	Non	Durcisseur
Priamine 1071	Croda	Amine dilinoléique	Priam	Oui	Durcisseur
Pripol 1009 et 1025	Croda	Acide dilinoléique	Prip	Oui	Durcisseur
Orthosilicate de tétraéthyle 99%	Sigma-Aldrich		TEOS	Non	Durcisseur sol-gel
Propoxide de zirconium, 70%wt dans propanol	Sigma-Aldrich		ZRP	Non	Durcisseur sol-gel
12% Cobalt HexCem	OM Group	Cobalt carboxylate	HC Co	Non	Durcisseur spécial
24% Zirconium HexCem	OM Group	Zirconium carboxylate	HC Zr	Non	Durcisseur spécial

5% Calcium HexCem	OM Group	Calcium carboxylate	HC Ca	Non	Durcisseur spécial
Anthraquinone 97%	Sigma-Aldrich			Non	Durcisseur spécial
90-067HTP	Ferro		Ferro	Non	Encre référence
Huile de lin pressé à froid	Kama Pigments		Lin	Oui	Huile
Sefose	PG Chemicals	Sucrose ester d'acides gras de soja		Oui	Huile (dérivé)
Graphite noir Pbk10	Kama Pigments	Carbone	PigN	Non	Pigment
Blanc de titane PW6	Kama Pigments	TiO2	PigB	Non	Pigment
Crystal Violet 90%	Sigma-Aldrich	Titration ASTM D1652		Non	Réactif
Acide formique 95%	Sigma-Aldrich	Epoxydation Sefose		Non	Réactif
Solution d'acide perchlorique, volumétrique, 0.1 M HClO4 dans acide acétique glacial (0.1N)	Sigma-Aldrich	Titration ASTM D1652		Non	Réactif
Perdrogen 30%wt	Sigma-Aldrich	Peroxyde d'hydrogène, époxydation Sefose		Non	Réactif
Potassium phthalate monobasic 99,5%	Sigma-Aldrich	Titration ASTM D1652		Non	Réactif
Tetraethylammonium Bromide, reagent grade 98%	Sigma-Aldrich	Titration ASTM D1652		Non	Réactif
EPON 825	Momentive	DGEBA	825	Non	Résine
NC-514	Cardolite Corporation	Epoxy huile de coques de noix	NC	Oui	Résine
Uvacure 1500 radiation curing resins	Cytec	3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4- epoxycyclohexanecarboxylate	Uvac	Non	Résine
Vikoflex 7170 Epoxidized soybean oil	Arkema	Epoxy huile de soja	V90	Oui	Résine
Vikoflex 7190 Epoxidized linseed oil	Arkema	Epoxy huile de lin	V70	Oui	Résine
2-Butanone 99% (MEK)	Sigma-Aldrich	Test ARC		Non	Solvant
Acétone ACS	Fisher			Non	Solvant
Diéthyl éther anhydre ACS	Sigma-Aldrich	Epoxydation Sefose		Non	Solvant

Tableau.6 : Inventaire des produits utilisés

3.2 Synthèse de Sefose époxydé

L'époxydation du Sefose s'est inspirée des modes opératoires par Pan X. et al [40] et de Meyer P.P. et al [87] (Fig.40).

Dans un ballon à quatre cols sont placés 85g de Sefose (0.035mol pour 0.585mol d'insaturations) et 25,15g d'acide formique (0.585mol). Les produits sont portés à 60°C et sont agités magnétiquement sous atmosphère inerte d'azote. Une fois le mélange stabilisé à 60°C, 0.585mol de peroxyde d'hydrogène sont ajoutées goutte à goutte dans le milieu réactionnel pendant 5h. A la fin de l'addition, le mélange réagit pour 5h supplémentaires. Après ces 5h, le mélange est neutralisé par de l'eau distillée, puis transféré dans une ampoule à décanter. De l'éther diéthyl est introduit pour favoriser la séparation entre la phase aqueuse et la phase organique, et la phase organique est récupérée. Le lavage à l'éther diéthyl est effectué deux fois supplémentaires. Le produit récupéré est ensuite séché en étuve (70°C à 250mbar pendant 24h).

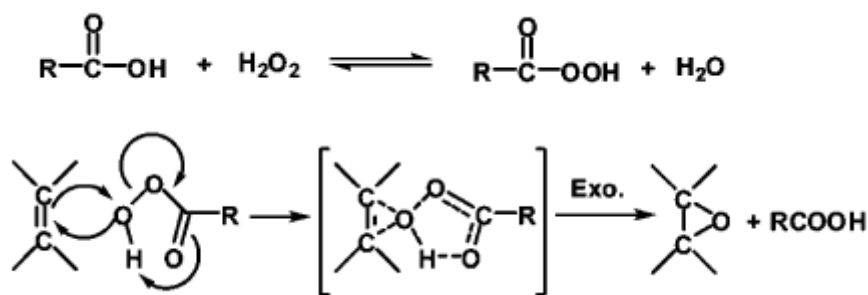


Fig.40 : Synthèse de Sefose époxydé avec peroxyde d'hydrogène, tiré de Pan X. et al. [40]

La caractérisation du produit obtenu se fait avec les méthodes suivantes :

- ASTM D1652 : méthode standard pour la mesure du pourcentage massique d'oxirane de résines époxy.
- FTIR : le but est d'observer l'apparition du pic caractéristique du groupement oxirane pour confirmer l'époxydation.
 - Équipement : PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer
 - Méthode : acquisition entre 600 et 4000 cm⁻¹. 16 scans à une résolution de 4 cm⁻¹

3.3 Préparation des formulations

3.3.1 Préparation des mélanges et calcul de quantités

3.3.1.1 Mélanges époxy avec durcisseurs anhydrides/amines

La méthodologie se veut générale car la grande quantité de mélanges réalisés se prête difficilement au cas par cas. Le détail des compositions se fera dans la partie « Analyse des résultats ».

Les quantités de durcisseur et de résine sont calculées en fonction de la stœchiométrie R souhaitée. L'équation ci-dessous prend en compte les mélanges de résines et de durcisseurs pour le calcul de R. Le cas R=1 décrit un mélange dans lequel il y a autant de groupes époxydes que de groupes réactifs, ce qui peut conduire à un réseau réticulé à 100%. Comme vu dans la partie "2.2. Polymérisation des résines époxy", le calcul de la stœchiométrie (Équation 1) dépend du type de durcisseur :

- Amine, amide ou thiol : une hydrogène réactif pour une oxirane
- Anhydride : une molécule d'anhydride pour un oxirane

$$R = \frac{\sum \frac{\text{Masse époxy}}{\text{Masse équivalente époxy}}}{\sum \frac{\text{Masse durcisseur}}{\text{Masse équivalente sites réactifs}}} \quad (\text{Équation 1})$$

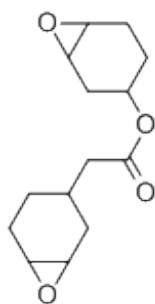


Fig.41 : Calcul de l'EEW pour une molécule de 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexanecarboxylate

Masse équivalente époxy (EEW) :
masse de résine nécessaire pour avoir une mole de fonction époxyde.

Exemple :

M = 252 g/mol

Nombre de fonction époxyde N par molécule = 2

EEW = M / N = 252 / 2 = 126 g/mol eq.

Masse équivalente sites réactifs (HEW) : masse de durcisseur nécessaire pour avoir une mole de groupes réactifs.

Exemple :

$M = 84 \text{ g/mol}$

Nombre d'hydrogènes réactifs N par molécule = 4

$HEW = M / N = 84 / 4 = 21 \text{ g/mol eq.}$

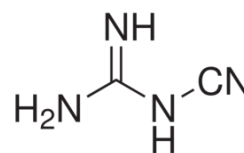


Fig.42 : Calcul de HEW pour une molécule de dicyandiamide

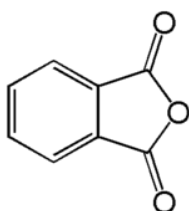


Fig.43 : Calcul de HEW pour une molécule d'anhydride phtalique

Une molécule d'anhydride pour un oxirane

$M = 148 \text{ g/mol}$

Donc $HEW = 148 \text{ g/mol eq.}$

Sauf mention contraire dans l'analyse des résultats, la stœchiométrie $R=1$ est choisie par défaut. Son calcul ne prend pas en compte les réactions dites mineures, ce qui peut amener à des réseaux réticulés non optimisés. Ceci s'applique particulièrement aux réseaux à base d'anhydride.

Le catalyseur est habituellement ajouté à hauteur de 1% à 3% de la masse du mélange résine/durcisseur. Il n'est pas obligatoire pour les amines aliphatiques, mais est indispensable pour les anhydrides.

3.3.1.2 Mélanges huiles avec siccatifs

- Composés insaturés utilisés : huile de lin (Kama Pigment) et Sefose (P&G Chemicals).
- Carboxylates métalliques utilisés : 12% Cobalt HexCem, 24% Zirconium HexCem, 5% et Calcium HexCem, tous de OM Group.
- Autre catalyseur : anthraquinone (Sigma Aldrich).

Le calcul des quantités mises en contact s'inspire des travaux de divers groupes de recherche : Wang C. et Erhan S. [88], Mello M.V. et al.[89] et Soucek M.D. et al. [90]. 10g d'huile de lin ou de Sefose sont placés dans un bécher. Plusieurs essais de catalyse ont été effectués :

- 0.042g (0.42%) de Cobalt HexCem + 0.1g (1%) de Calcium HexCem + 0.1g (1%) de Zirconium HexCem. Deux autres répliques ont été effectuées, une intégrant +50% des masses indiquées ci-dessus, et l'autre intégrant -50%.
- 0.5g (5%) ou 1g (10%) d'anthraquinone

3.3.1.3 Mélanges époxy avec durcisseurs sol-gels

- Résines utilisées : Vikoflex 7170 et 7190 (Arkema), Uvacure 1500 (Cytec), NC-514 (Cardolite)
- Durcisseurs sol-gel utilisés : propoxide de zirconium (Sigma-Aldrich) et orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) (Sigma-Aldrich)
- Réactifs pour TEOS : eau déminéralisée, éthanol (Sigma Aldrich) et acide formique (Sigma Aldrich)

Le calcul des quantités de matières s'est basé sur les travaux de Luca M.A. et al [91] et Teng G. et al. [46] [92] [47].

Dans le cas du propoxide de zirconium, 5%, 10% ou 15% de la masse de la résine sont ajoutés dans un bécher. Dans le cas du TEOS, la résine est acidifiée à un pH de 1.5 avec l'aide de l'acide formique, et le TEOS est ajouté à hauteur 5%, 10% ou 15% de la masse de la résine. De l'eau et de l'éthanol sont ajoutés au mélange, dans les proportions respectives suivantes : eau/TEOS = 2/1 et éthanol/TEOS = 4/1.

3.3.2 Ajout des charges : pigments et PHB

- Pigments utilisés : dioxyde de titane blanc (Kama Pigment), noir de graphite (Kama pigment)
- Charges : PHB

L'ajout des pigments s'est fait selon les recommandations de Ferro. Pour une coloration optimale, il faut mettre 20% de la masse de la formulation en TiO_2 , ou 10% en noir de graphite. L'intégration de PHB dans des encres n'est pas mentionnée dans la littérature. Il a été ajouté à hauteur de 5%, 10% ou 15% de la masse de la formulation.

3.3.3 Broyage et mélangeage

Certains durcisseurs sont solides à température ambiante, et leur bonne intégration dans la formulation peut se faire de plusieurs façons :

- Broyage mécanique : au mortier et au pilon, ou avec un broyeur automatique (Équipement : Spex Sample Prep, Mixel/Mill 8000M).
- Solubilisation : le durcisseur est dissous dans un solvant.
- Fusion thermique : les durcisseurs sont portés à température de fusion puis intégrés aux formulations.

Le mélange des différents constituants des formulations peut se faire de trois façons différentes, par puissance de mixage croissante :

- Agitation manuelle à l'aide d'une spatule.
- Agitation magnétique à l'aide d'un agitateur et d'une plaque magnétique.
- Agitation mécanique à l'aide d'un disperseur (Équipement : Silverson L4RT).

3.3.4 Application des formulations

Les formulations sont déposées sur des lames de verre de type microscopie. Deux méthodes d'application ont été utilisées :

- En k-bar (Fig.44): il s'agit d'une tige filetée qui permet d'étaler une épaisseur déterminée d'un produit liquide. Une k-bar permettant de réaliser des dépôts de $25\mu\text{m}$ a été utilisée.
- En sérigraphie : un écran fournit par ARC permet de réaliser des essais de sérigraphie avec les formulations développées. La toile d'aluminium a été choisie pour permettre des dépôts de $15\mu\text{m}$.

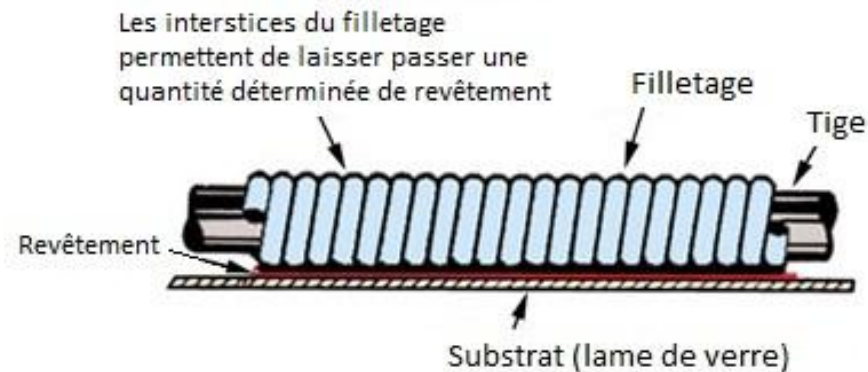


Fig.44 : Schéma d'une k-bar, adapté de www.gardco.com

L'encre de Ferro et d'autres formulations sont solides ou très visqueuses à température ambiante. Pour les fluidifier et faciliter leur application, elles subissent un chauffage préalable à 70°C, à l'aide d'une plaque chauffante ou d'une étuve.

3.3.5 Détermination des paramètres de réticulation

3.3.5.1 Réticulation en four

Le cycle de réticulation en four pour chaque formulation est obtenu grâce à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'équipement utilisé est la TA Instruments Q2000, avec des réceptacles en aluminium hermétiques. Deux tests sont menés :

- Rampe de 35°C à 250°C, 5°C/min. La température au pic exothermique donne à la température de cuisson T_c à adopter.
- La formulation est soumise à cycle isotherme à la température T_c pendant 1h. Le temps mis par l'échantillon pour ne plus dégager de chaleur est pris comme temps de cuisson.

Les échantillons sont placés dans le four préalablement préchauffé à T_c , puis sont retirés au bout du temps de cuisson optimal.

3.4 Caractérisation des formulations réticulées

Les formulations développées sont comparées à deux encres de référence :

- L'encre 90-067 HTP fournit par Ferro, qui constitue l'encre finale de référence.
- Une encre préparée à partir de DGEBA et de dicyandiamide micrométrique. Elle ressemble à l'encre de Ferro, mais ne fait pas intervenir des techniques de préparation industrielle. Elle constitue l'encre brute de référence.

3.4.1 Tests éliminatoires

Les films réticulés sont soumis à des tests éliminatoires qui vont servir à repousser les formulations non satisfaisantes, et à hiérarchiser les formulations les plus intéressantes.

- Test de dureté au scléromètre : ce test permet de mesurer dureté et la résistance à la rayure des encres polymérisées. Le film d'encre doit résister à une force de 5N appliquée par le scléromètre.
 - Équipement : BYK Gardner Cat.No 5810 1096167.
 - Méthode : protocole édité par ARC, disponible en Annexe 2.
- Test de coloration avec colorimètre de Gardner : la réticulation à haute température peut s'accompagner d'un brunissement. Ce test évalue la coloration des films non pigmentés suite à leur polymérisation. La coloration doit être inférieure à 7 sur l'échelle de Gardner.
 - Équipement : Colorimètre Gardner BYK.
 - Méthode : le dépôt sur lame de verre est comparé qualitativement aux variations de couleurs de l'échelle Gardner.
- Test de résistance à l'eau: permet d'évaluer la tenue au vieillissement chimique des formulations. Le critère de validation est qualitatif, et se base sur l'intégrité global des dépôts d'encres ayant subis ce test.
 - Équipements : Becher, eau distillée
 - Méthode : les films sur lames de verre sont immergés 24h dans de l'eau distillée. Les films sont testés au scléromètre directement après leur retrait de l'immersion, et un jour après leur séchage à l'air libre.

- Test de résistance au butan-2-one (MEK) : permet de comparer le degré de réticulation des formulations. Le critère de validation est qualitatif, et se base sur l'intégrité global des dépôts d'encres ayant subis ce test.
 - Équipement : papier brun, MEK
 - Méthode : du papier brun est imbibé de 2-butanone, et frotté pour 50 allers-retours sur le film d'encre à contrôler (Protocole d'ARC)
- Test de l'aspect de surface : ce test visuel qualitatif évalue l'homogénéité de l'aspect de surface ainsi que ses propriétés optiques : brillance, aspect collant, etc. Il ne nécessite pas d'équipement particulier.
- Stabilité : chaque formulation a un temps de gel précis qui définit sa fenêtre d'applicabilité. Ce test évalue la stabilité des formulations, et de déterminer ainsi si elles peuvent être stockées en monocomposant (résine et durcisseur dans un seul contenant), en bi-composant (résine et durcisseur séparés), ou si elles sont trop réactives pour être utilisées.
 - Équipement : spatule.
 - Méthode : le jour de sa préparation, la formulation est testée mécaniquement à l'aide d'une spatule pour déterminer son éventuel temps de gel. La formulation est ensuite testée tous les jours à heure fixe pour vérifier si un gel survient.

3.4.2 Caractérisation avancée

Les formulations amenant à des films d'encres satisfaisants sont caractérisées afin de comprendre et de valider les réactions et les comportements physico-chimiques conduisant à de bonnes performances. Certaines formulations peu performantes sont également caractérisées dans un but de discernement et d'amélioration des mécanismes responsables de leurs faibles propriétés. Plusieurs méthodes de caractérisation sont utilisées :

- FTIR. Dépendamment de la nature des formulations testées, le but est d'observer l'évolution des pics relatifs aux groupements réactifs mis en contact avant et après réticulation.
 - Équipement : PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer.
 - Méthode : acquisition entre 600 et 4000 cm^{-1} . 16 scans à une résolution de 4 cm^{-1} .

- DSC. Détermination de la température de transition vitreuse de la formulation réticulée.
 - Equipement : TA Instruments Q2000.
 - Méthode : un échantillon réticulé est placé dans un réceptacle en aluminium hermétique. Il est soumis à une rampe de -90°C à 150°C à 5°C/min.
- DSC. Conformément à la norme ASTM E698, l'énergie d'activation des différentes formulations est déterminée.
 - Equipement : TA Instruments Q2000.
 - Méthode : ASTM E698. Trois ou quatre échantillons d'une même formulation sont placés dans un réceptacle en aluminium hermétique chacun. Les échantillons subissent une rampe de 50°C à 250°C, à des vitesses de chauffe différentes des uns des autres et inférieurs à 10°C/min.

Cette méthode se base sur la méthode d'Ozawa et la loi d'Arrhenius (Équation 2).

$$\log(B) \cong -0.4567 \frac{Ea}{R} \frac{1}{Tp} \quad (\text{Équation 2})$$

B : vitesse de chauffe, en °C/min

Ea : énergie d'activation, en J/mol

R : constante des gaz parfaits, en J/(mol.K)

Tp : température au pic exothermique, en K

- Rhéomètre : les formulations sont testées en petites déformations oscillatoires à 70°C pendant 4h pour simuler leur présence sur les écrans de sérigraphie. Ce test permet de connaître l'évolution du module de la viscosité complexe η^* (Équation 3) en fonction du temps, et éventuellement de déterminer le temps de gel au point de croisement des courbes du module d'élasticité G' et du module de perte G'' .
 - Équipement : Aton Paar MCR 502/501.

- Méthode rhéomètre plan-plan : un échantillon fraîchement préparé est placé entre deux disques distants de 0.6mm pour une sollicitation en cisaillement à 70°C. Le test dure 4h, avec un taux de déformation de 10% et une fréquence angulaire de 0.5 rad/s.

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{Équation 3})$$

G'' : module de perte, en Pa

G' : module d'élasticité, en Pa

ω : fréquence d'oscillation, en rad/s

- Analyse thermogravimétrique (TGA) : évalue la stabilité thermique des formulations réticulées.
 - Équipement : TA Instruments Q500.
 - Méthode : un échantillon réticulé subit une rampe de 35°C à 800°C, avec 50°C/min.
- Extraction Soxhlet. L'avancement et la densité de la réticulation sont estimés à partir de l'extraction par solvant des composés libres dans les formulations réticulées. Un bilan massique avant et après extraction permet de déterminer cette fraction non liée.
 - Équipement : montage de Soxhlet (ballon à un col, acétone, cartouche poreuse en cellulose, extracteur, réfrigérant à eau).
 - Méthode : l'échantillon subit l'extraction avec de l'acétone pendant 24h. Le séchage pré et post extraction de l'échantillon et de la cartouche poreuse en cellulose dure 4h à 70°C.

CHAPITRE 4 ANALYSE DES RESULTATS

4.1 Choix des systèmes étudiés et conventions

Quantité de produits biosourcés sont maintenant disponibles sur le marché. Un choix préalable des systèmes s'est opéré, et prend appui sur plusieurs critères : performances relatives, disponibilité sur le marché, compatibilité avec la sérigraphie, toxicité, prix. De même, Ferro est un formateur et non un transformateur, et souhaite que son travail se limite au mélangeage de produits : ses capacités de transformation chimique sont limitées, et l'élaboration d'une encre nécessitant des réactions chimiques n'est pas souhaitée. L'Annexe 5 résume le processus de sélection des systèmes à étudier. Sont retenus :

- Les époxy à base d'huiles végétales et de polyols : leur proximité avec les produits actuellement utilisés prédispose leur étude. On notera également leur disponibilité sur le marché, et leurs performances relatives intéressantes.
- Les huiles végétales et le Sefose, adjuvants de siccateurs. Il est attendu que les huiles végétales ne donnent pas des résultats satisfaisants, mais elles serviront de point de comparaison pour l'étude du Sefose.
- Le PHB comme charge : sous forme de poudre, son intégration aux mélanges est possible, et sa haute cristallinité peut apporter dureté aux films réticulés.
- Le procédé sol-gel avec les époxy biosourcées : son utilisation est relativement aisée, et les performances rapportées dans la littérature sont intéressantes. On déplore l'utilisation de solvant nécessaire à la conservation des alcoxydes de métaux de transition.

L'exploitation des résultats des tests éliminatoires pour les différents produits fait intervenir un code couleur : **rouge** pour résultat non satisfaisant, noir pour résultat passable, **vert** pour résultat satisfaisant. Explication des termes employés :

- « **OK** » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **respecte** le cahier des charges pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté au-dessus de 5N, souvent intact après le test au MEK, souvent intact après immersion dans l'eau, etc.).
- « **Moyen(ne)** » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **est proche de la limite imposée par le cahier des charges** pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté proche des 5N, souvent une perte d'au maximum 5% de surface après le test au MEK, souvent une perte de dureté mineure ou une dureté supérieure à 5N après immersion dans l'eau, etc.)
- « **Mauvais(e) ou terme en rouge** » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **ne respecte pas** le cahier des charges pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté inférieure à 5N, souvent une grande perte de dureté après immersion dans l'eau, souvent une perte de plus de 10% de surface après le test au MEK, etc.).

L'analyse FTIR s'est basée sur les valeurs rencontrées dans les différents articles, et sur les tables du CRC Chemical Handbook [93].

La description des formulations fait appel aux abréviations et une nomenclature, que les exemples suivants se chargeront d'expliquer :

- 825/DICY/R=1 : Epon 825 et durcisseur dicyandiamide, stœchiométrie R=1.
- V90/3270/3253/R=1 : Vikoflex 7190, durcisseur Epikure 3270 et catalyseur Epikure 3253, stœchiométrie R=1.
- NC(80%)/Uvac(20%)/4H/3253/R=1 : pour la partie résine, 80% en masse de NC-514 et 20% d'Uvacure 1500, durcisseur anhydride tetrahydrophthalique et catalyseur Epikure 3253, stœchiométrie R=1.
- NC/Pripol/2MI : NC-514, durcisseur Pripol et catalyseur 2-methylimidazole. Généralement associé à la description générale d'une formulation, peu importe la stœchiométrie.

4.2 Polymérisation thermique d'huile végétale et de Sefose

4.2.1 Polymérisation avec anthraquinone

		Formulations			
		Lin + 5% Anthraquinone	Lin + 10% Anthraquinone	Sefose + 5% Anthraquinone	Sefose + 10% Anthraquinone
Tests éliminatoires	Scléromètre	<1N	<1N	1N	1N
	Résistance eau	-	-	-	-
	Résistance MEK	-	-	-	-
	Adhésion	0B	0B	0B	0B

La détermination du cycle de cuisson par DSC n'a pas conduit à des résultats exploitables. La réaction d'auto-oxydation doit normalement s'effectuer sur de fines épaisseurs, ce que ne permettaient pas les pans de DSC. La cuisson s'est basée sur les travaux de Erhan S.Z. et Bagby M.O. [56] : ils utilisent des températures allant de 280 à 320°C sur des durées variant entre 60 et 120 minutes. Par respect des contraintes industrielles, le cycle de cuisson sera de 200°C pendant 1 heure.

Quatre formulations ont été préparées : 10g de résine (huile de lin ou Sefose) sont placées dans un bécher, et sont mélangées à 0,5g ou 1g d'anthraquinone. L'anthraquinone n'est pas soluble dans les résines, et sédimente au fond du bécher en moins d'une heure : les formulations sont apposées sur lame de verre par k-bar directement après leur mélangeage. Lors de la cuisson à 200°C, la dégradation des acides gras en acroléine a généré une fumée irritante. Une diminution de température à 175°C a été testée, mais la polymérisation des films n'a pas abouti. La température de cuisson à 200°C a été conservée. Les résultats des tests éliminatoires sont visibles dans le

Tableau 7.

Les films sont polymérisés mais très flexibles, et ceux à base de d'huile de lin sont encore légèrement liquides. Seule la coloration distingue les films ayant 5% ou 10% d'anthraquinone, ceux ayant 10% étant les plus colorés. La coloration des films témoigne de la réaction d'auto-oxydation, mais aussi de la dégradation des acides gras en acroléine à cause de la température élevée. La dureté et l'adhésion n'étant pas suffisantes, les tests à l'eau et au MEK n'ont pas été effectués car ils n'auraient pas été représentatifs de la résistance chimique des produits. Une

analyse FTIR (Fig.45) de la formulation la moins solide (huile de lin + 5% anthraquinone) met en évidence le bon déroulement de la réaction d'auto-oxydation :

- Les insaturations sont responsables du pic à 3013cm⁻¹, et contribuent à celui de 723cm⁻¹.

		Formulations			
		Lin + 5% Anthraquinone	Lin + 10% Anthraquinone	Sefose + 5% Anthraquinone	Sefose + 10% Anthraquinone
Tests éliminatoires	Scléromètre	<1N	<1N	1N	1N
	Résistance eau	-	-	-	-
	Résistance MEK	-	-	-	-
	Adhésion	0B	0B	0B	0B

Après la cuisson, celui de 3013cm⁻¹ disparaît presque totalement, et celui de 713cm⁻¹ réduit en taille.

- L'apparition du pic des hydroxyles à 3450cm⁻¹ indique la formation des hydroperoxydes, et le renforcement du pic de l'éther à 1075cm⁻¹.

D'autres pics sont visibles et invariants, comme les pics des carbonyles (C=O) à 1715 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹ qui correspondent aux liaisons esters entre les acides gras et le glycérol, ou les deux pics larges entre 2900 et 2700 cm⁻¹ représentant les liaisons C-H des chaînes aliphatiques.

Tableau 7 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base d'anthraquinone

A titre de comparaison, des films d'huile de lin et de Sefose purs ont été cuits selon le même protocole. Ils sont partiellement liquides, même pour le Sefose, et l'analyse FTIR a montré qu'ils contenaient encore un niveau significatif d'insaturations. L'effet catalytique de l'anthraquinone est ainsi vérifié.

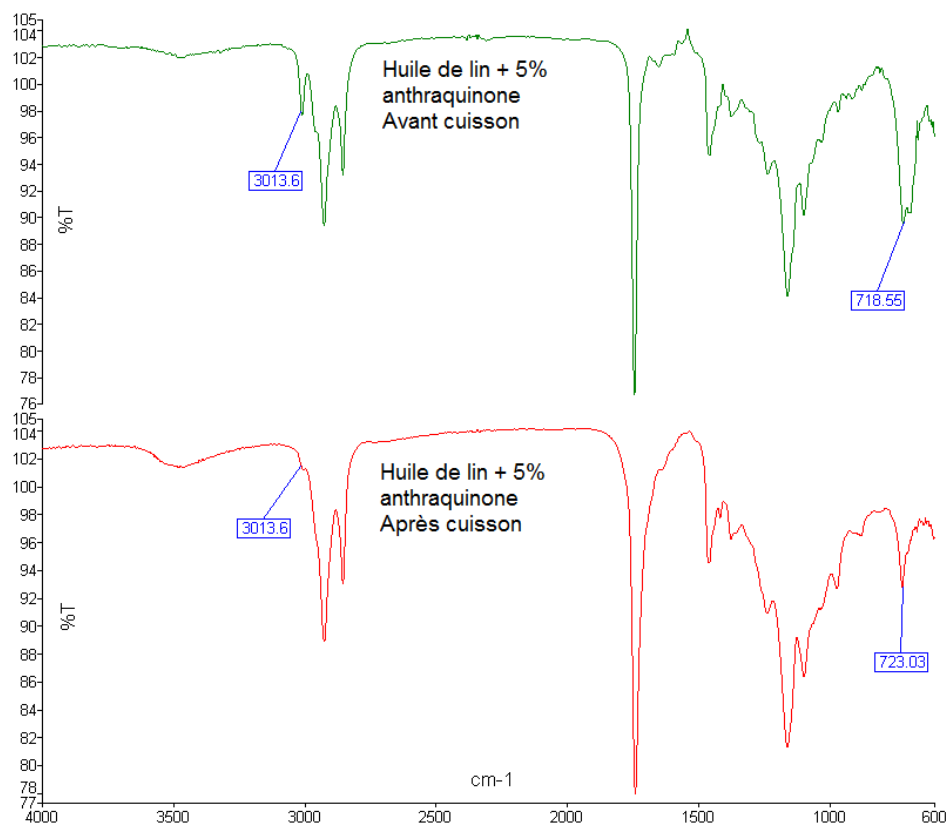


Fig.45 : Spectres FTIR, huile de lin et 5% d'anthraquinone, avant et après cuisson

Récapitulatif des tests:

- Anthraquinone non soluble dans les résines.
- Films de Sefose plus durs et moins colorés que ceux à base d'une huile de lin.
- Films aux performances non satisfaisantes sur la grande majorité des tests éliminatoires.

Même si le processus d'auto-oxydation s'est bien opéré, cette voie n'est pas suffisamment performante et est par conséquent laissée de côté. Le remplacement de l'anthraquinone par des siccateurs industriels a été envisagé pour l'amélioration des propriétés de ces systèmes.

4.2.2 Polymérisation avec carboxylates métalliques

Comme pour les formulations à base d'anthraquinone, la détermination du cycle de cuisson par DSC ne fut pas concluante. Les travaux de Mallécol J. et al. ont servi de référence [17], et un cycle d'une heure à 200°C a été choisi. Les siccateurs sont très réactifs, et forment rapidement avec la résine un film oxydé en surface : leur intégration doit se faire sous agitation

constante. La cuisson à 200°C, nécessaire pour une polymérisation, a conduit à la formation d'acroléine irritante. Six formulations ont été testées (Tableau 8), les résultats des tests éliminatoires sont visibles dans le Tableau 9.

	Huile de lin 10g	Huile de lin 10g	Huile de lin 10g	Sefose 10g	Sefose 10g	Sefose 10g
HexCem Cobalt (g)	0,021	0,042	0,063	0,021	0,042	0,063
HexCem Calcium (g)	0,05	0,1	0,15	0,05	0,1	0,15
HexCem Zirconium (g)	0,05	0,1	0,15	0,05	0,1	0,15
Numéro formulation	1	2	3	4	5	6

Tableau 8 : Détails des quantités de siccatis HexCem pour les 6 formulations

Les films sont solides mais très flexibles. La coloration est intense, et augmente avec la concentration de siccatis. Les meilleurs films (2 et 5) ont été obtenus avec les quantités de siccatis préconisées par Malléjol J. et al [17]. Les films 1 et 4 sont un peu plus mous car l'auto-oxydation a été plus lente. Les films 3 et 6 sont similaires aux films 2 et 5 : la plus grande quantité de siccatis n'a pas eu d'effets positifs. Les tests de résistance à l'eau et au MEK n'ont pas été effectués, faute d'adhésion et de dureté suffisantes.

		Formulations					
		1	2	3	4	5	6
Tests éliminatoires	Scléromètre	<1N	1N	1N	1,25N	1,5N	1,5N
	Résistance eau	-	-	-	-	-	-
	Résistance MEK	-	-	-	-	-	-
	Adhésion	0B	0B	0B	0B	0B	0B
	Aspect de surface	Vaguelettes	Vaguelettes	Vaguelettes	Vaguelettes	Vaguelette	Vaguelette
	Coloration (Gardner)	8	9	9	6	7	7

Tableau 9 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base d'HexCem

Comme pour l'anthraquinone, les analyses FTIR ont confirmé l'auto-oxydation des formulations passées en four (Fig.46) :

- Disparition presque totale du pic des insaturations à 3009 cm⁻¹, diminution du pic à 723cm⁻¹.
- Apparition du pic des hydroxyles à 3450cm⁻¹ : formation des hydroperoxydes. Léger renforcement du pic de l'éther à 1075cm⁻¹.

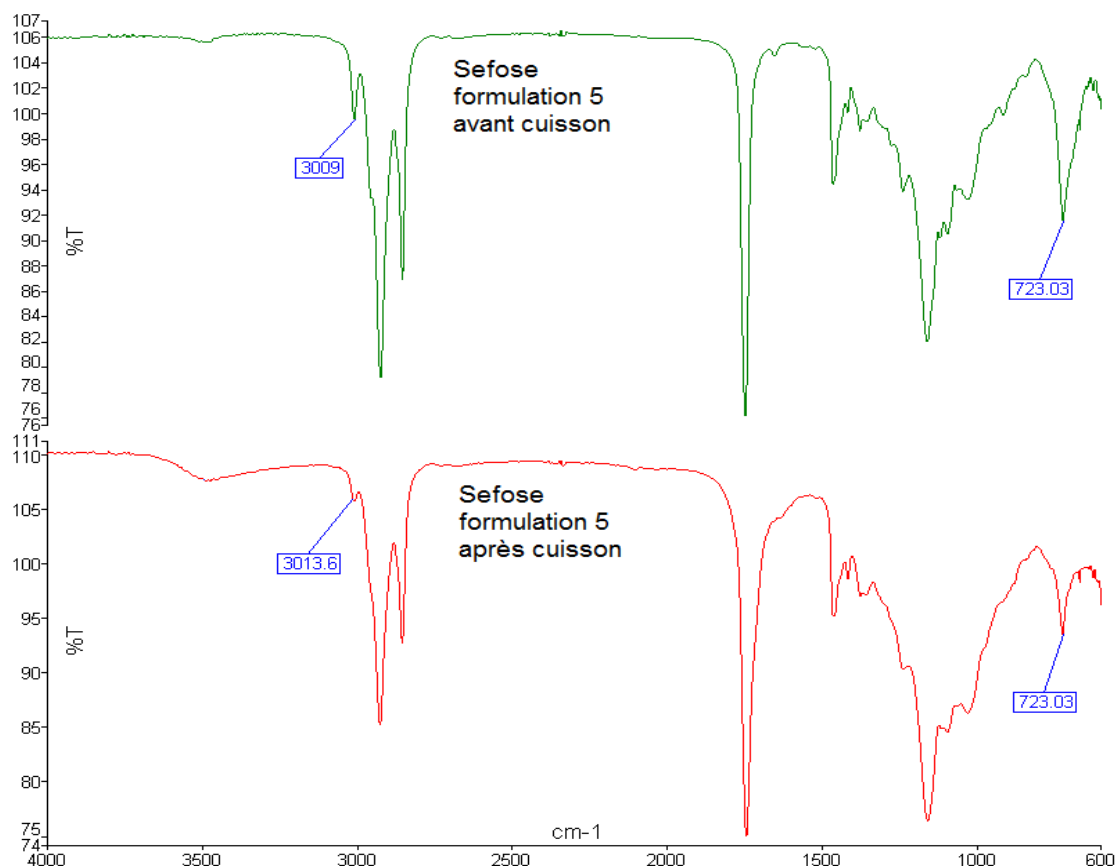


Fig.46 : Spectres FTIR, Sefose et siccatifs HexCem avant et après cuisson

Même avec l'utilisation de siccatifs industriels, l'huile de lin et le Sefose ne permettent pas la réalisation de films suffisamment solides pour constituer une encre viable. Ce manque de dureté est imputable à la présence de longues chaînes aliphatiques, qui contribuent à flexibiliser les produits finaux. De même, la densité de réticulation n'est pas maximale, comme en témoignent le pic résiduel des insaturations et le pic des hydroperoxydes non décomposés. L'auto-oxydation, même catalysée, est un processus long. Il nécessite un cycle de cuisson plus long que celui utilisé, ce qui n'est pas possible par respect des contraintes industrielles. La caractérisation avancée de ces formulations n'a pas été effectuée, faute de résultats satisfaisants.

Récapitulatif des tests :

- Siccatifs HexCem plus performants que l'anthraquinone, mais apportent plus de coloration.
- Intégration des siccatifs HexCem nécessite agitation constante.

- Films de Sefose plus durs et moins colorés que ceux à base d'une de lin.
- Films aux performances non satisfaisantes sur la grande majorité des tests éliminatoires.

4.2.3 Transposition en industrie

Malgré leur haut taux de biosourcé et leur facilité de préparation et d'utilisation, plusieurs aspects limitent considérablement l'utilisation des encres à base de composés insaturés et de siccatifs pour la décoration de verres de table :

- Les performances, qui sont bien en deçà de celles des encres actuellement utilisées.
- La décomposition des acides gras génère une fumée d'acroléine toxique et qui nécessite un système d'extraction coûteux.
- Les cycles de cuisson, très élevés en température et très longs, nuisent à la consommation électrique et à la productivité.
- La toxicité des carboxylates métalliques, qui va contre l'enjeu premier du projet, à savoir proposer un produit sans danger pour la santé humaine.

La polymérisation directe de composés insaturés est mise de côté. La 2ème étape concerne la fonctionnalisation de ces composés, et leur réaction avec des durcisseurs apportant de la rigidité. De meilleures performances sont attendues de ces réseaux polymériques, et leur étude fera l'objet des parties suivantes.

4.3 Polymérisation Sol-Gel

4.3.1 Polymérisation avec propoxide de zirconium

Lors de l'analyse des cycles de cuisson par DSC, tous les couples époxydes/propoxide de zirconium ont une température au pic exothermique supérieure à 200°C : plus de 250°C pour Vikoflex 7170, 7190 et NC-514, et 215°C pour Uvacure 1500. A 200°C, les films cuisent entre 40 et 50 minutes, mais le cycle de cuisson réel prend en compte que le propoxide de zirconium est conditionné dans du propan-1-ol. Celui s'évapore à 97°C, et quand il est directement porté à 200°C, son évaporation rapide entraîne la rupture des films et un mauvais aspect de surface.

Le cycle de cuisson suivant permet de palier à ce problème : isotherme à 80°C pendant 5 minutes, puis montée en température jusqu'à 200°C, 2°C/min (durée : 60 minutes), et isotherme à 200°C pendant 15 minutes. La durée dépasse de 20 minutes la contrainte théorique d'une heure. Une aspiration a été utilisée en continue pour évacuer le propan-1-ol ainsi que les fumées d'acroléine issues de la dégradation du Vikoflex. Les résultats des tests éliminatoires sur les 12 formulations testées sont consignés dans le Tableau 10:

- Quatre résines différentes : Vikoflex 7170 et 7190, NC-514 et Uvacure 1500.
- Avec trois taux massique de propoxide de zirconium différents : 5%, 10% et 15%.

Formulations		Scléromètre	Eau	MEK	Adhésion	Aspect	Coloration
Vikoflex 7170	ZRP 5%	<1N	-	-	-	Vaguelettes	3
	ZRP 10%	<1N	-	-	-	Vaguelettes	4
	ZRP 15%	<1N	-	-	-	Vaguelettes	4
Vikoflex 7190	ZRP 5%	1N	-	-	-	Vaguelettes	4
	ZRP 10%	1N	-	-	-	Vaguelettes	5
	ZRP 15%	1N	-	-	-	Vaguelettes	5
Uvacure 1500	ZRP 5%	2,5N	-	-	0B	Craquelures	2
	ZRP 10%	2N	-	-	0B	Craquelures	2
	ZRP 15%	1,5N	-	-	0B	Craquelures	3
NC-514	ZRP 5%	3,5N	Moyenne	Moyenne	4B	OK	16
	ZRP 10%	3N	Moyenne	Moyenne	4B	OK	16
	ZRP 15%	3N	Moyenne	Moyenne	4B	OK	17

Tableau 10 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base de propoxide de zirconium

Vikoflex 7170 et 7190 :

- Mélangeage satisfaisant : les produits sont miscibles et ne se séparent pas au cours du temps. La formulation est stable sur le long terme.
- La cuisson a entraîné la dégradation des acides gras et la génération de fumée. Les résultats entre les deux résines sont similaires, avec une dureté un peu supérieure pour le Vikoflex 7190 du fait de son plus haut taux d'oxiranes. Les films sortis du four sont toujours liquides, et ont un aspect de surface en vaguelettes. Les tests d'adhésion, de résistance à l'eau et au MEK n'ont pas été effectués du fait de l'état liquide des films. Une analyse FTIR a permis de valider la réaction des oxiranes, avec la disparition de leur pic à 825cm⁻¹ (Annexe 6).

Uvacure 1500 :

- Les produits sont miscibles et ne se séparent pas au cours du temps. La formulation est stable pendant 2 semaines.
- La polymérisation a abouti à un film dur mais extrêmement cassant. De ce fait, le test au scléromètre mentionne une dureté maximale de 2,5N, car au-delà le film se fractionne. Plus le taux de propoxide de zirconium est élevé, et plus le film est cassant. L'adhésion est mauvaise, car pendant la cuisson, le film se fragmente et se décolle de la lame de verre. Ce manque d'adhésion n'a pas permis la réalisation des tests de résistance à l'eau et au MEK. L'analyse FTIR avant et après cuisson confirme la réaction des oxiranes avec la disparition de leurs pics à 902cm⁻¹ et 790cm⁻¹ (Annexe 6).

NC-514 :

- Le mélange de la résine et du propoxide de zirconium amorce un gel instantané de la formulation. La présence de cardanol résiduel dans la résine, confirmée par une analyse FTIR indiquant un pic des hydroxyles visible à 3450 cm⁻¹ (Fig.47), explique ce gel. Le propoxide de zirconium échange une de ses chaînes avec l'hydrogène réactif du cardanol, pour former un complexe propoxide de zirconium/cardanol et une molécule de propan-1-ol : ce transfert de chaîne augmente la viscosité du milieu. En comparaison, les Vikoflex et l'Uvacure ne présentent pas de groupements hydroxyles, et ne subissent pas ce gel instantané. A 5% massique de ZRP, l'étagage en k-bar est possible, mais l'application par sérigraphie est problématique. Au-delà de 5%, l'application en k-bar ou en sérigraphie est compromise. Hormis le gel instantané, la formulation est ensuite stable 2 semaines.
- Les films sont moyennement durs et conservent une flexibilité imputable aux chaînes aliphatiques de la résine époxyde. L'augmentation du taux de propoxide augmente la rigidité mais provoque la fragilité, d'où une baisse des résultats au test du scléromètre. L'adhésion et l'aspect de surface sont satisfaisants. Ils résistent moyennement au MEK et à l'eau : l'intégrité est conservée, mais la dureté au scléromètre est de 2N juste après le test. La dureté retrouve son niveau originel 2h après le test d'immersion. Leur couleur est très prononcée: entre 16 et 17 sur l'échelle de Gardner. En comparaison, un film de NC-514 pur étalé en k-bar a une

coloration de 7. L'oxydation parallèle des noyaux aromatiques et/ou des insaturations des chaînes lipidiques pourrait expliquer cette coloration.

L'analyse FTIR des films de NC-514/5%ZRP avant et après cuisson confirme la réaction des oxiranes sur le propoxide de zirconium avec la disparition de leurs pics à 968 et 907 cm^{-1} (Fig.47). Le pic des hydroxyles accroit à 3450 cm^{-1} accroit du fait de l'hydrolyse du propoxide de zirconium et de l'ouverture des oxiranes. De même, un pic large fait son apparition vers les 1100 cm^{-1} , et caractérise les liaisons organiques/inorganiques.

Une modification du cycle de cuisson, inspirée par Soucek M.D. et Teng G. [46], a été adoptée : passage de 15 minutes à 45 minutes pour l'isotherme à 200°C. Ce cycle d'1h50 s'éloigne encore plus des contraintes d'ARC, mais permet d'obtenir des films plus durs : 6.5N au lieu de 3,5N pour la formulation NC-514/ZRP5%. Les résultats des autres tests éliminatoires restent inchangés.

Une formulation annexe fut testée : 80% de NC/514 et 20% d'Uvacure 1500 pour la partie "résine", plus 5% de ZRP, le but étant de tirer profit des propriétés de chaque résine. Pour le cycle de cuisson d'1h20, l'ajout d'Uvacure a contribué à augmenter la dureté à 4N, et à diminuer la coloration à 15. Néanmoins, la résistance à l'eau est grandement affectée car la dureté chute à 1N après l'immersion, et le film se décolle facilement. D'un côté, l'Uvacure 1500 permet d'augmenter la dureté car sa molécule est courte et dispose de deux noyaux cycloaliphatiques rigides, mais de l'autre, la forte polarité induite par les groupements éther et carbonyle centraux peut expliquer cette affinité avec l'eau et la plastification qui en découle.

La fragilisation lors de l'augmentation du taux de ZRP serait inhérente à la structure même des réseaux ceramer, à savoir des ilots inorganiques rigides dans une matrice polymère plus ou moins flexible. Ces deux composants ne se mélangent pas au niveau moléculaire, et quand une déformation est appliquée, l'interface céramique/polymère rompt en 1^{er}. De Luca et al. [91] ont rencontré ce phénomène, et l'ont constaté par microscopie électronique à balayage.

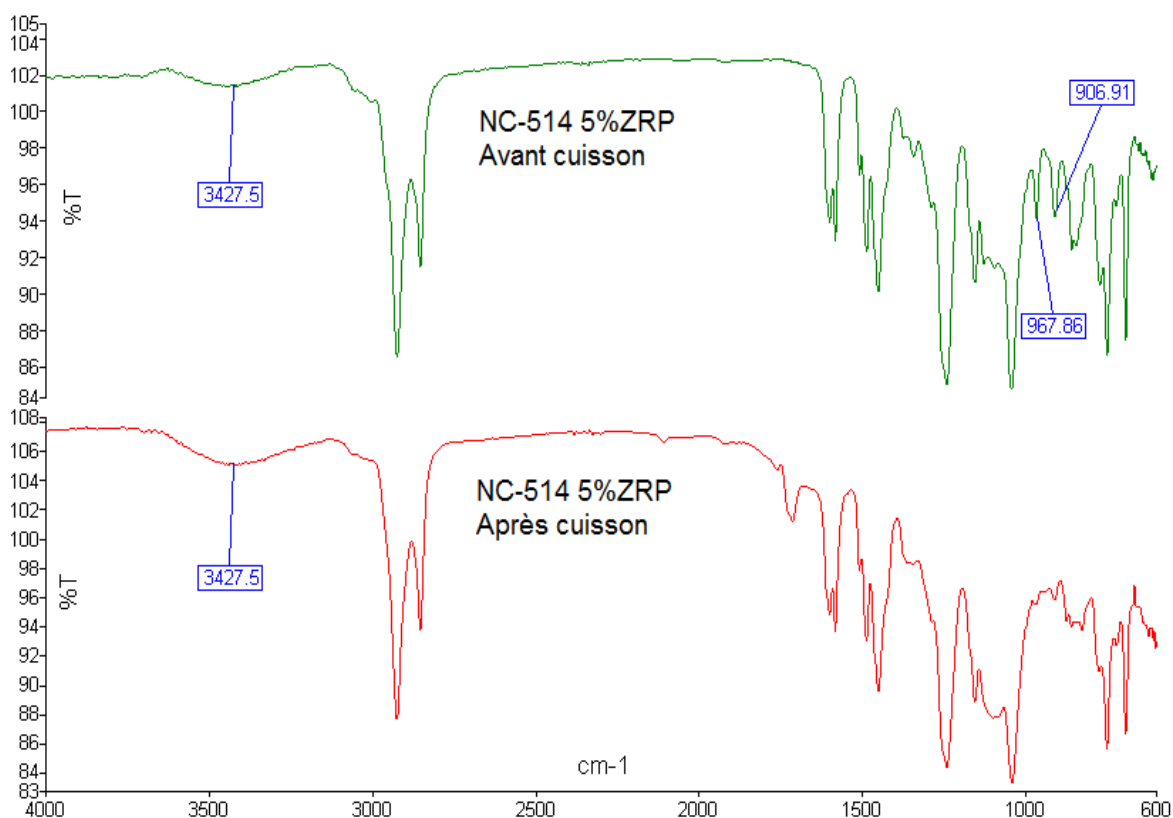


Fig.47 : Spectres FTIR, NC-514/ZRP5% avant et après cuisson

Récapitulatif des tests :

- Vikoflex et ZRP : polymérisation effective mais films liquides
- Uvacure 1500 et ZRP : trop cassant
- NC-514 et ZRP : flexible mais fragile, trop coloré
- Cycles de cuisson trop longs.

Les résultats ne sont pas satisfaisants, et la caractérisation avancée n'a pas été effectuée.

4.3.2 Polymérisation avec orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)

La littérature décrit cette méthode comme prometteuse, mais sa mise en pratique avec les résines époxydes s'est heurtée à un problème majeur de miscibilité.

La polymérisation du TEOS fait intervenir de l'eau et de l'éthanol en grande proportion : pour 1 unité massique de TEOS, 2 d'eau et 4 d'éthanol sont nécessaires pour une polymérisation

optimale. Les résines Vikoflex 7190 et NC-514, avec leurs longues chaînes aliphatiques hydrophobes, ne se sont pas mélangées aux autres réactifs. L'intégration de l'Uvacure 1500 fut un peu plus facile, mais ne fut pas satisfaisante pour autant. Malgré un mélangeage vigoureux, les émulsions n'étaient pas stables, et les constituants se séparaient en l'espace de quelques minutes. Les films préparés avec ces formulations n'étaient pas homogènes.

A cause de problème de miscibilité, cette voie fut laissée de côté.

4.3.3 Transposition en industrie

Outre les performances globales non satisfaisantes, plusieurs aspects limitent l'application de la méthode sol-gel en industrie:

- Le propan-1-ol dans lequel les alcoxydes de métaux de transition sont stockés est une source de COV inflammable. Son stockage peut être risqué, et l'évacuation de ses fumées peut être coûteuse.
- Dans le cas des meilleures formulations, celles à base de NC-514, la compatibilité avec le procédé de sérigraphie est mauvaise à cause du gel au mélangeage des réactifs.
- Les cycles de cuisson sont élevés en température et beaucoup trop longs.
- Cette technologie des hydrides CERAMER est récente et encore mal connue. Les partenaires industriels lui préfèrent une solution plus conventionnelle, qui saura s'intégrer facilement dans l'environnement industriel actuel.

4.4 Synthèse de Sefose époxydé

L'expérience s'est basée sur le protocole utilisé par Pan et al. [39]. Le produit obtenu est un liquide légèrement visqueux, de couleur claire (3 sur l'échelle de Gardner), semblable visuellement à l'huile de soja époxydée. La récupération du produit a généré des pertes, et 81g de Sefose époxydé ont pu être obtenus. La titration ASTM D1652 a montré que le produit synthétisé à un $EEW=268$ g/mol eq. Cela est proche de ce qu'obtiennent Pan et al., et correspond à un taux de conversion des insaturations en oxirane d'environ 92,2%. L'analyse FTIR valide la présence d'oxirane avec un pic visible à 827 cm^{-1} (Fig.48), la disparition du pic des insaturations, normalement visible à 3012 cm^{-1} , et la diminution du pic à 723 cm^{-1} , en partie dû par les insaturations. L'époxydation est réussie, et le Sefose époxydé est intégré dans les tests de réticulation avec des durcisseurs.

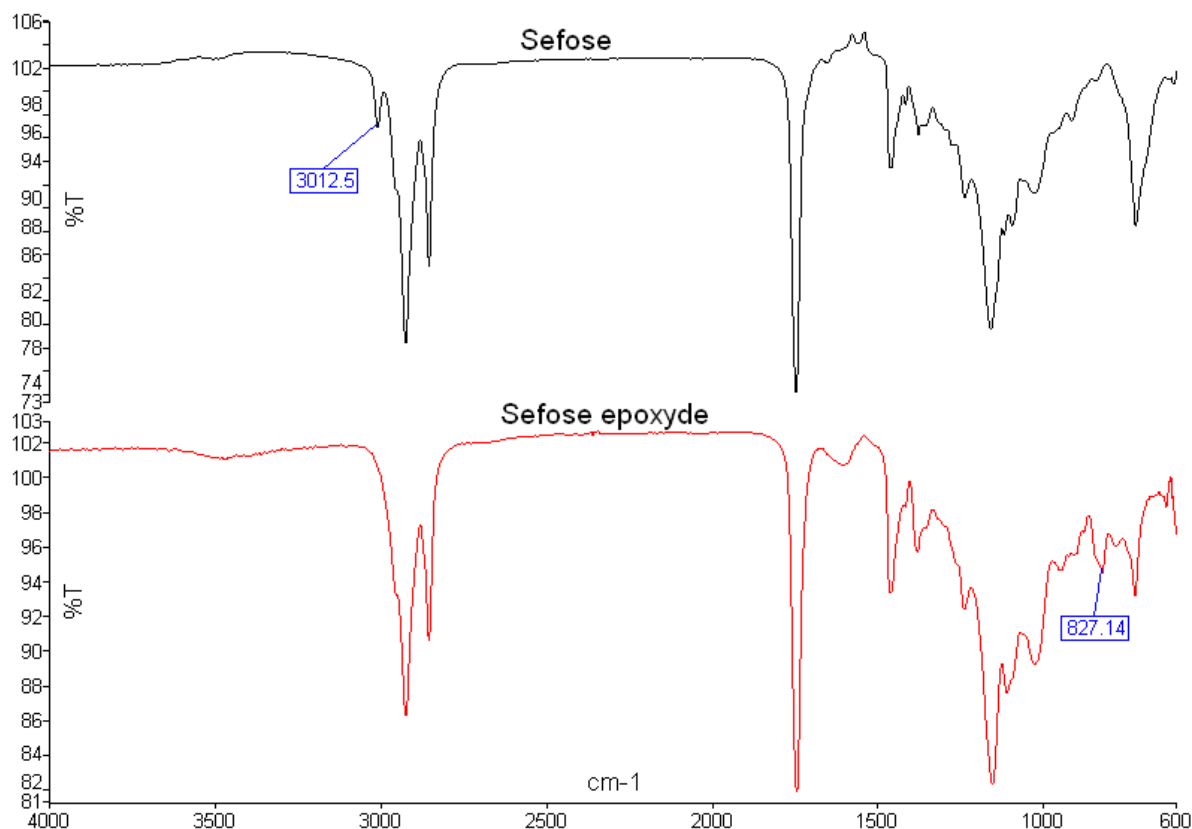


Fig.48 : Comparaison des spectres FTIR du Sefose époxydé ou non

4.5 Encres de référence : 825/DICY/3253/R=1.7 et Ferro

L'échantillon d'encre de Ferro est une formulation à base de DGEBA, et de dicyandiamide et TiO₂ tous deux micrométriques. L'encre, très cristalline, est solide à température ambiante. Cela découle de la symétrie des molécules de DGEBA qui possèdent un moment dipolaire important, et qui alignent leurs dipôles pour former des réseaux cristallins compacts.

Sans charges, ce processus peut s'étaler sur plusieurs mois (l'échantillon d'Epon 825 a totalement cristallisé au bout de 8 mois), et l'ajout de charges (durcisseur solide, pigment) accélère drastiquement cette cristallisation (quelques jours). L'importance des forces de van der Waals liant les différents composés contribue ainsi à donner une encre solide à température ambiante. De même, l'utilisation d'un outillage de mélangeage industriel favorise la cristallisation de par une meilleure dispersion des composants. La fusion des cristaux intervient vers les 78°C, avec l'apparition d'un pic endothermique caractéristique lors de l'analyse DSC (Fig.49).

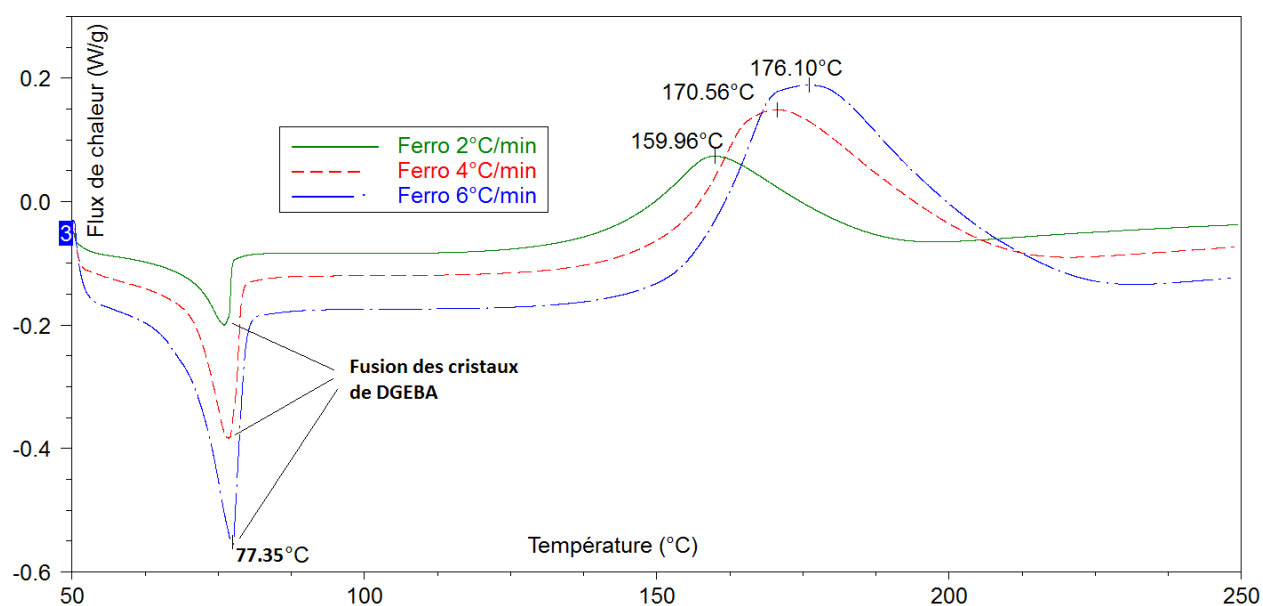


Fig.49 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation de référence Ferro

Pour appliquer convenablement cette encre, une chauffe préalable à 80°C est nécessaire. En parallèle, l'élaboration de l'encre brute de référence s'est faite avec un DGEBA de grande

pureté, mais du DICY et du TiO₂ millimétriques broyés au mortier et au pilon. De même, les techniques de mélangeage sont sommaires comparées à celles utilisées en industrie, et l'encre résultante est légèrement cristalline à température ambiante.

Aucun pic endothermique n'est discernable lors de la chauffe de cette encre car l'encre venait juste d'être préparée et était liquide (Fig.50). Un pic de fusion du DICY à 210°C indique qu'une partie de ce dernier n'a pas réagi avec les oxiranes : cela est dû à l'utilisation d'un grade non microscopique de DICY. Comme l'intérieur des particules de DICY ne réticule pas, il fond quand il atteint sa température de fusion. Par la suite un grade micrométrique de DICY a été utilisé et a permis d'augmenter les performances des films et la cristallinité, sans toutefois avoir d'influence sur l'énergie d'activation.

L'analyse DSC de la formulation 825/DICY a permis de déterminer plusieurs paramètres (Fig.50) :

- La température de cuisson optimale, proche des 190°C.
- L'énergie d'activation E_a (ASTM E698) (Fig.51). La pente de -8686.7 est égale à $-0.4567 \frac{E_a}{R}$. Donc $E_a = -\text{pente} \frac{R}{-0.4567} = 158,1 \text{ kJ/mol}$.

Une analyse similaire a été effectuée pour l'encre de Ferro (Fig.49) :

- La température de cuisson optimale, comprise entre 160°C et 176°C.
- L'énergie d'activation E_a , égale à 103,9 kJ/mol (Fig.51).

L'ajout du catalyseur Epikure 3253 dans la formulation 825/DICY n'a pas d'influence sur les températures de réaction oxirane/DICY, mais déclenche l'homopolymérisation du DGEBA autour des 125°C avec comme énergie d'activation 75 kJ/mol (Fig.53). A 175°C, le temps de cuisson est alors de 20 minutes, contre 40 minutes environ sans catalyseur. De même, la réaction exothermique atteint 0.4W/g pour la formulation catalysée, contre 0.1W/g pour la formulation non catalysée. La catalyse permet de s'approcher du cycle de cuisson de l'encre de Ferro, qui dégage au maximum 0,57 W/g, et réticule en 15 minutes (Fig.52), mais s'éloigne de la cinétique de référence en générant l'homopolymérisation du DGEBA.

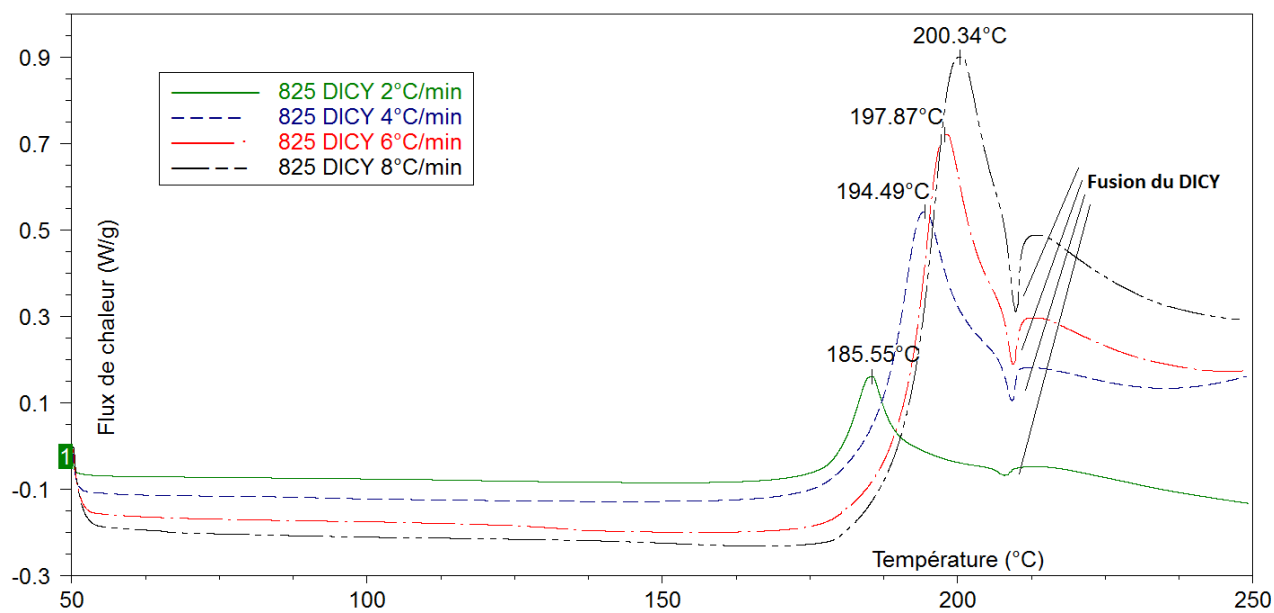


Fig.50 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation 825/DICY

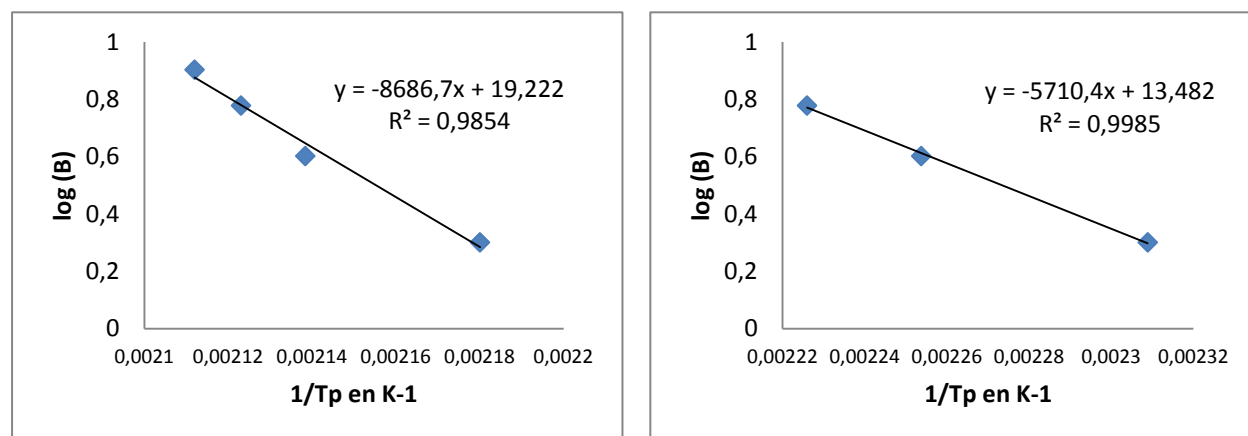


Fig.51: ASTM E698 pour les formulations 825/DICY (gauche) et Ferro (droite)

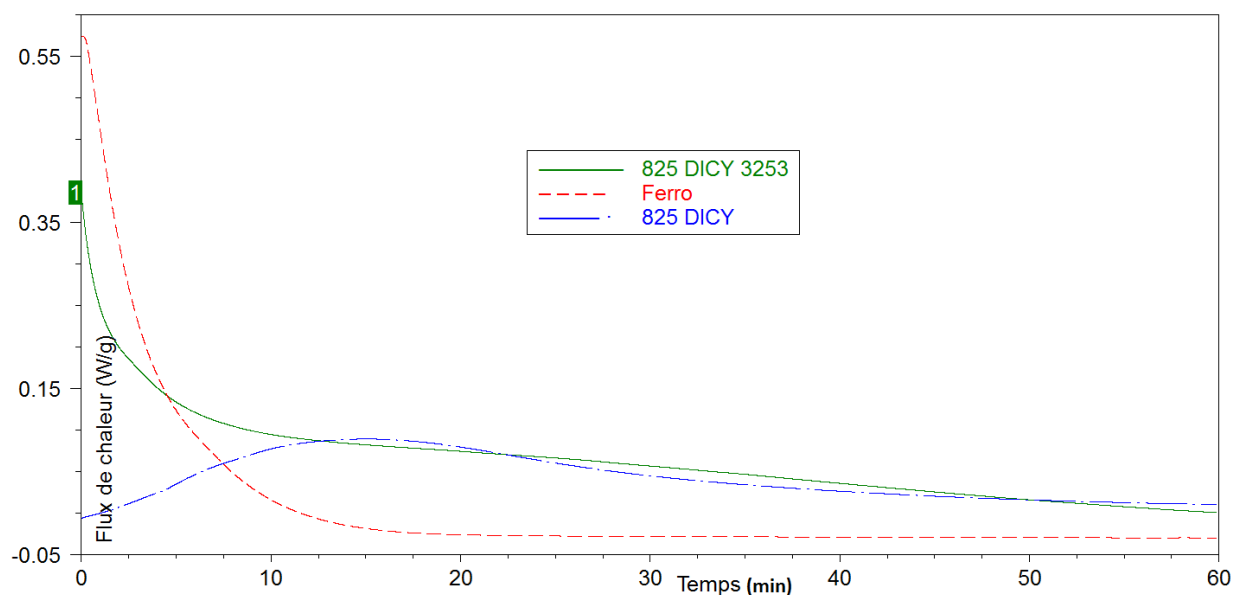


Fig.52 : Courbes DSC, temps de cuisson de 825/DICY catalysée ou non, et Ferro, isotherme à 175°C pendant 1h

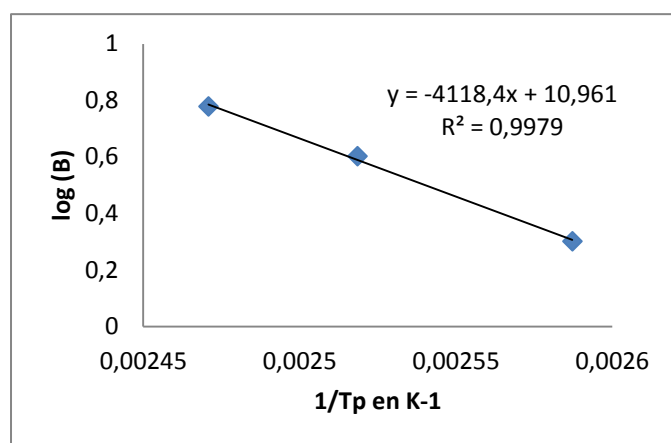


Fig.53 : ASTM E698 pour l'homopolymérisation dan 825/DICY/3253

L'ajout du catalyseur compromet également la stabilité, à température ambiante comme à 70°C : la formulation 825/DICY est stable 4h à 70°C, alors que la formulation 825/DICY/3253 atteint son point de gel au bout des 4h du test (Annexe 8). La formulation Ferro est stable 4h à 70°C.

A température ambiante, Ferro et 825/DICY sont stables sur le long terme. En revanche 825/DICY/3253 n'est stable que 10 jours.

Les films réticulés à partir de ces formulations ont passé avec succès l'ensemble des tests éliminatoires (Tableau 11). L'encre de Ferro n'a pas passé le test de coloration car elle contient des pigments.

Formulation	Scléromètre	Eau	MEK	Adhésion	Aspect	Coloration
825/DICY/3253	8N	OK	OK	5B	OK	5
Ferro	10N	OK	OK	5B	OK	-

Tableau 11 : Résultats des tests éliminatoires pour 825/DICY/3253/R=1.7 et Ferro

L'analyse thermogravimétrique montre que l'encre de Ferro est plus stable que 825/DICY/3253/R=1.7, avec un écart important à partir de 300°C (Tableau 12).

		Température (°C) au pourcentage de perte de masse associé				
Résine	Durcisseur	2%	5%	10%	20%	50%
825	DICY/3253	179	244	298	352	412
Ferro	-	175	231	351	407	455

Tableau 12 : Récapitulatif TGA de Ferro et de 825/DICY/3253/R=1.7

L'encre HTP de Ferro est plus dure que la réplique car elle est issue d'un savoir-faire et d'une technique de mélangeage efficace permettant d'obtenir des réseaux polymériques plus homogènes au niveau moléculaire. Ces mêmes raisons peuvent expliquer sa meilleure tenue à la chaleur lors du test TGA. Comme les techniques de préparations industrielles n'ont pas été accessibles durant ce projet, les autres formulations seront préférentiellement comparées à 825/DICY/3253/R=1.7, malgré son problème de stabilité.

4.6 Revue des produits biosourcés et/ou alternatifs

Grâce à la grande quantité de mélanges préparés, les impacts de chaque produit dans une formulation ont été évalués. Les parties suivantes se chargent de dresser le comportement général des produits testés.

4.6.1 Choix du catalyseur : Epikure 3253 (3253) ou 2-methylimidazole (2MI)

Les catalyseurs étaient mis à un même taux massique de 2% dans les différentes formulations. Le 2MI est solide à température ambiante (point de fusion = 142°C), n'est pas soluble dans les résines époxydes, et a conduit des films hétérogènes. Les analyses DSC visant à comparer ses effets catalytiques à ceux du 3253 n'ont pas abouties faute d'homogénéité des formulations.

Le 3253 a été préférentiellement utilisé car il est liquide à température ambiante, s'intègre facilement aux formulations, et permet d'obtenir la répétabilité des résultats.

4.6.2 Vikoflex 7170 (V70), Vikoflex 7190 (V90) et Sefose époxydé

- EEW Vikoflex 7170 = 231 g/mol eq.
- EEW Vikoflex 7190 = 177 g/mol eq.

Les résines Vikoflex 7170 et 7190 sont peu réactives et conduisent à des films trop flexibles : le Vikoflex 7190, un peu plus réactif que le Vikoflex 7170, a servi de référence pour les tests. Les analyses DSC n'ont pas dépassé les 200°C, car les acides gras se dégradent au-delà de 180°C en émettant des fumées irritantes.

Globalement la réactivité du V90 est faible (Fig.54), avec des températures aux pics exothermiques souvent supérieures à 180°C. Comme vu dans la partie 2.2.1, sa nature aliphatique est responsable de ce manque de réactivité avec les composés aromatiques ou/et nucléophiles, qui ont des pics exothermiques survenant à plus de 200°C.

Seuls l'Epikure 3270, une amine aliphatique modifiée ayant une grande réactivité, le Pripol, un dérivé d'acide gras, et les anhydrides ont réagi suffisamment avec le V90 pour donner des films réticulés. Les autres durcisseurs ont conduit à des films partiellement liquides. L'analyse FTIR (Fig.55) de la formulation V90/Priamine/3253/R=1, cuisson 175°C/1h, a montré la conservation du pic des oxiranes à 823 cm⁻¹. On notera néanmoins l'augmentation du pic des hydroxyles à 3438 cm⁻¹, et le renforcement du pic de l'éther à 1074 cm⁻¹. Les pics des amines primaires sont peu visibles (1400 cm⁻¹ et 1580cm⁻¹) et ne diminuent que très peu. Tous indiquent une polymérisation incomplète de la formulation, que ce soit par homopolymérisation ou par réaction amine/oxirane.

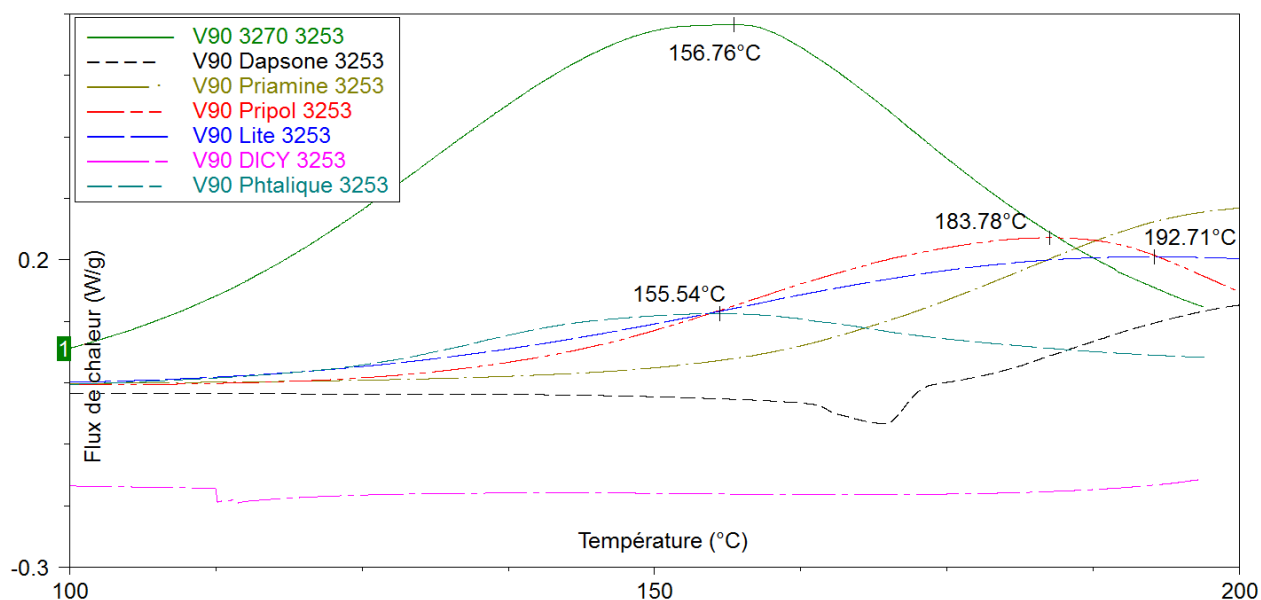


Fig.54 : Courbes DSC, réactivité du Vikoflex 7190 avec différents durcisseurs

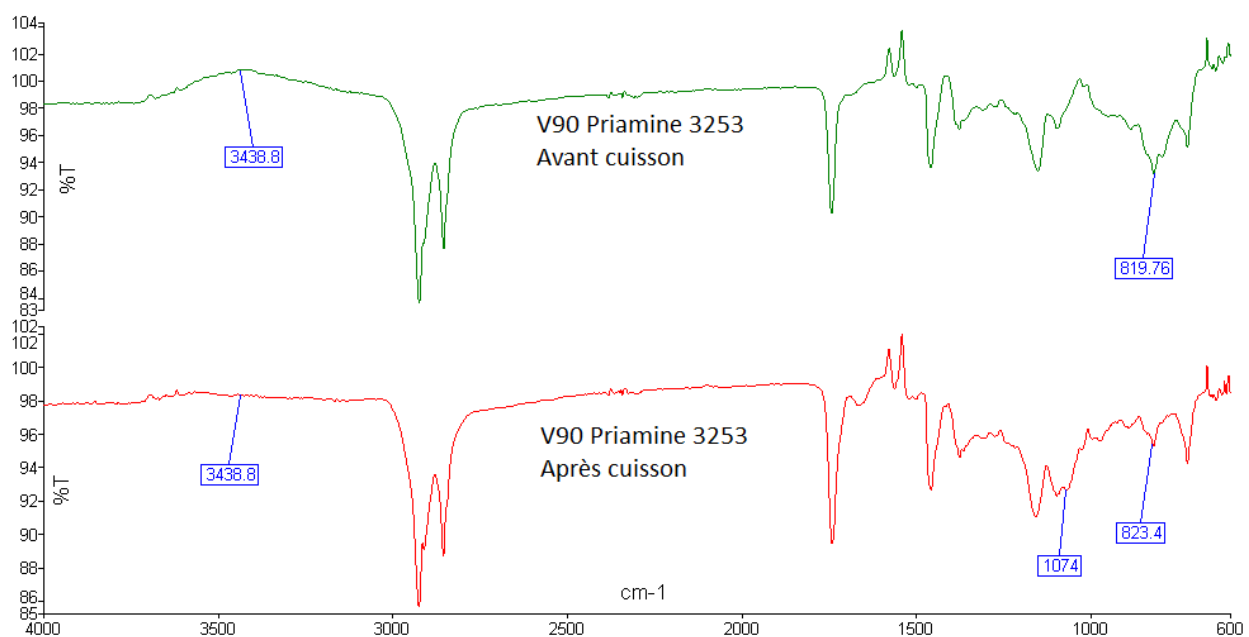


Fig.55 : Spectre FTIR, V90/Priamine/3253/R=1 avant et après cuisson

Les films à base de 3270, Pripol ou anhydrides, sont très flexibles et l'adhésion est moyenne. La formulation V90/Phtalique/3253/R=1.5, 155°C/1h a permis d'obtenir la dureté maximale de 2N, ce qui est insuffisant. La résistance à l'eau n'a pas pu être évaluée car les seuls durcisseurs ayant réagis avec la résine sont suspectés d'avoir une influence trop importante sur ce paramètre. La résistance au MEK est moyenne à bonne, avec une conservation de l'intégrité mais

une baisse de dureté d'1N consécutive au test. La coloration est satisfaisante, mais l'aspect de surface est mauvais car les films se rétractent et forment des ilots indépendants de matière. Ce phénomène serait consécutif à l'étalage par k-bar des résines, qui oriente les chaînes aliphatiques et génère des contraintes internes : quand le film est chauffé, les chaînes aliphatiques profitent de la fluidification avant la réticulation pour retrouver leur configuration de pelote statistique, et créent ainsi des espaces vides.

La formulation V90/Anhydride phtalique a une température de transition vitreuse T_g de $32.59^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, tandis que les autres formulations ont des T_g variant entre -15°C et 0°C (Annexe 7). La flexibilité et la réactivité de ces résines sont leurs points faibles. En plus des faibles T_g , la flexibilité peut être expliquée par les longues chaînes aliphatiques, qui de par les gênes stériques, créent un réseau espacé et lâche. Pour la réactivité, il est possible que la conformation « -cis » des insaturations originelles occasionnent d'importantes gênes stériques : la chaîne est recroquevillée sur elle-même, et les oxiranes ne réagissent pas tous avec les durcisseurs. De même, plus le durcisseur est imposant (aromatique, longues chaînes carbonées), plus il aura de mal à atteindre les oxiranes non terminaux. La conservation du pic des oxiranes visible sur les analyses FTIR corrobore cette hypothèse.

Ce manque de réactivité a été également constaté par Altuna F.I. et al. [94] : lors de la réticulation avec un durcisseur anhydride, l'ajout progressif d'huile de soja époxydée (ESO) dans une résine DGEBA déplace le pic exothermique vers les hautes températures, et une différence d'environ 50°C est observable entre un système 100% DGEBA et un système 100% ESO.

Le Sefose époxydé a montré un comportement très similaire au Vikoflex 7190 : même réactivité avec les mêmes durcisseurs, un peu plus dur mais plus coloré, tenue à l'eau, au MEK et adhésion identique. Son importante libération de fumée lors de sa cuisson à plus de 175°C a coupé court à son utilisation. Sa densité importante d'acide gras en serait la cause.

Ces résines n'ont pas été retenues pour la réalisation d'une encre biosourcée.

4.6.3 NC-514 (NC)

- EEW NC-514 = 490 g/mol eq.

Cette résine est réactive avec tous types de durcisseurs. Comparativement au 825, la réaction avec le DICY nécessite environ 20°C de plus. Néanmoins le pic exothermique est plus large, et la réaction dégage de la chaleur dès 180 °C (Fig.56). Les performances de quelques films à base de NC-514 sont disponibles dans le Tableau 13.

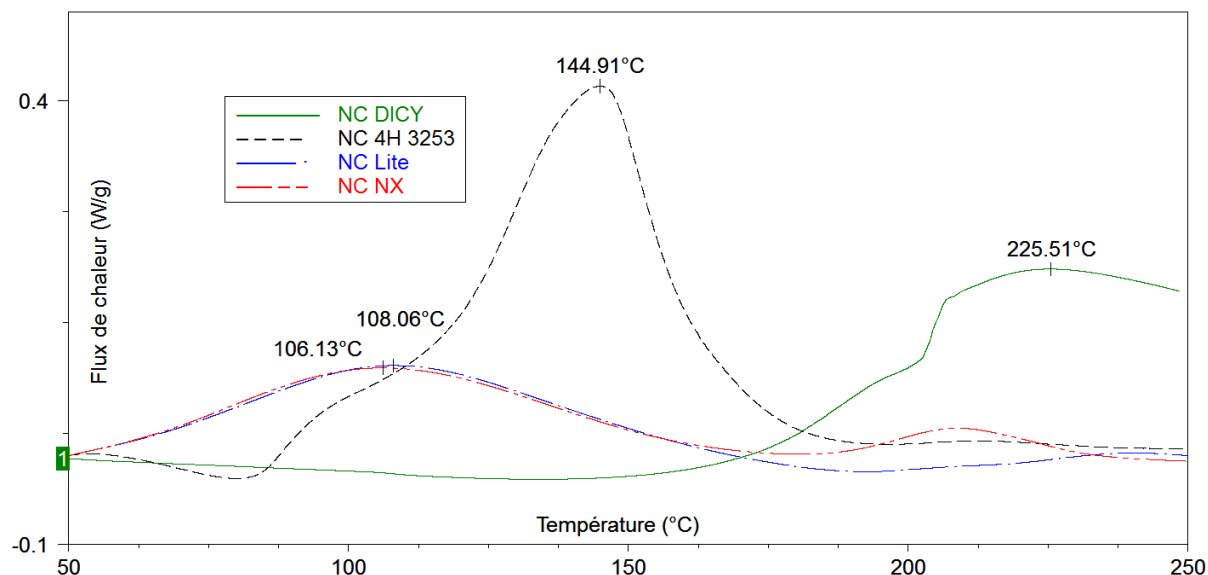


Fig.56 : Courbes DSC, réactivité du NC-514 avec différents durcisseurs

Durcisseur	R	Scléromètre	Eau	MEK	Adhésion	Aspect	Coloration	Température transition vitreuse
4H/3253	1,5	8N	Mauvaise	OK	5B	OK	4	37.42°C ± 2°C
Lite	1	5N	Moyenne	Mauvaise	5B	OK	7	10.76°C ± 1°C
DICY/3253	0.8	5N	Moyenne	Moyenne	5B	OK	7 à 8	6.12°C ± 2°C

Tableau 13 : Résultats des tests éliminatoires + Tg pour les formulations à base de NC-514

La dureté, l'adhésion et l'aspect de surface sont bons, malgré une certaine flexibilité ressentie lors du test au scléromètre. La coloration est satisfaisante mais proche de la limite maximale, car la résine est très colorée de base. La résistance à l'eau est moyenne, avec une baisse de dureté d'environ 2N après immersion. Deux considérations peuvent expliquer cette affinité avec l'eau : le cardanol résiduel, comme vu sur l'analyse FTIR la partie 4.3.1 (Fig.47), qui peut entretenir des liaisons hydrogènes avec l'eau, et les chaînes aliphatiques, qui de par leur

encombrement volumique important, favorisent la stagnation d'eau interstitielle. La résistance au MEK est moyenne, avec l'apparition de nombreuses rayures sur les films.

La formulation NC/4H/3253/R=1.5 est dure à température ambiante car sa température de transition vitreuse est supérieure à 23°C (Annexe 7), tandis que les autres sont plus flexibles du fait de leur basse Tg. Comme pour le V90, la flexibilité et les faibles Tg sont liées à la présence des chaînes lipidiques, mais l'influence positive des noyaux aromatiques sur ces propriétés est ici mise en évidence :

- Avec le durcisseur 4H, NC-514 a 6N de plus que V90.
- Avec le durcisseur Lite-2002LP, NC-514 a une Tg supérieure de 10°C à celle de V90.

La stabilité est bonne : la formulation 825/DICY/3253 gèle en 10 jours, alors que la formulation NC-514/DICY/3253 gèle en plus de 2 semaines. A 70°C, NC-514/DICY/3253 est stable 4h, contrairement à 825/DICY/3253 qui gèle au bout des 4h (Annexe 8). Cette résine est la plus performante des résines biosourcées disponibles, et malgré sa forte coloration et sa basse Tg, elle a été retenue pour l'élaboration d'une encre biosourcée.

4.6.4 Pripol et Priamine

- HEW Pripol : 190 g/mol eq.
- HEW Priamine : 140 g/mol eq.

Le Pripol et le Priamine sont tous deux des dérivés d'acides gras, et seuls leur groupes réactifs terminaux sont différents : acide carboxylique pour Pripol, et amine pour Priamine. Ces deux composés, liquides à température ambiante, ont une réactivité moyenne, dépendamment de la résine époxyde utilisée : le Pripol réagit plus facilement avec les résines aliphatiques ou cycloaliphatiques (V90 et Uvac, comportement nucléophile), tandis que le Priamine a plus d'affinité avec les résines aromatiques (NC et 825, comportement électrophile) (Fig.57).

De nature lipidique, ces durcisseurs se dégradent à des températures supérieures à 180°C en émettant de la fumée d'acroléine. Les propriétés finales des films sont similaires pour les deux durcisseurs. Ils sont flexibles, avec au maximum 3,5N de dureté pour la formulation 825/Pripol/3253/R=1. Leur coloration est faible (inférieure à 5 dans le pire des cas). L'intégrité

est gardée lors du test à l'eau, mais la dureté chute de 2.5N : comme pour le NC-514, l'espace entre les chaînes lipidiques serait propice à l'insertion d'eau. L'intégrité des films est compromise lors du test au MEK. Comme pour le Vikoflex 7190, et de façon plus prononcée encore, les formulations étalées subissent un effet de rétraction important, et ce avec toutes les résines disponibles. Leur stabilité est bonne, et permet la conservation des formulations sur le long terme.

A l'instar des résines Vikoflex, les longues chaînes aliphatiques seraient responsables de la flexibilité et de la rétraction. En outre, les fonctions réactives sont portées par des molécules imposantes génératrices de gênes stériques, ce qui peut expliquer la réactivité moyenne et la nécessité de températures élevées pour amorcer leur réticulation.

Ces durcisseurs ne permettent pas l'obtention de films performants, et par conséquent n'ont pas été retenus pour la suite des expériences.

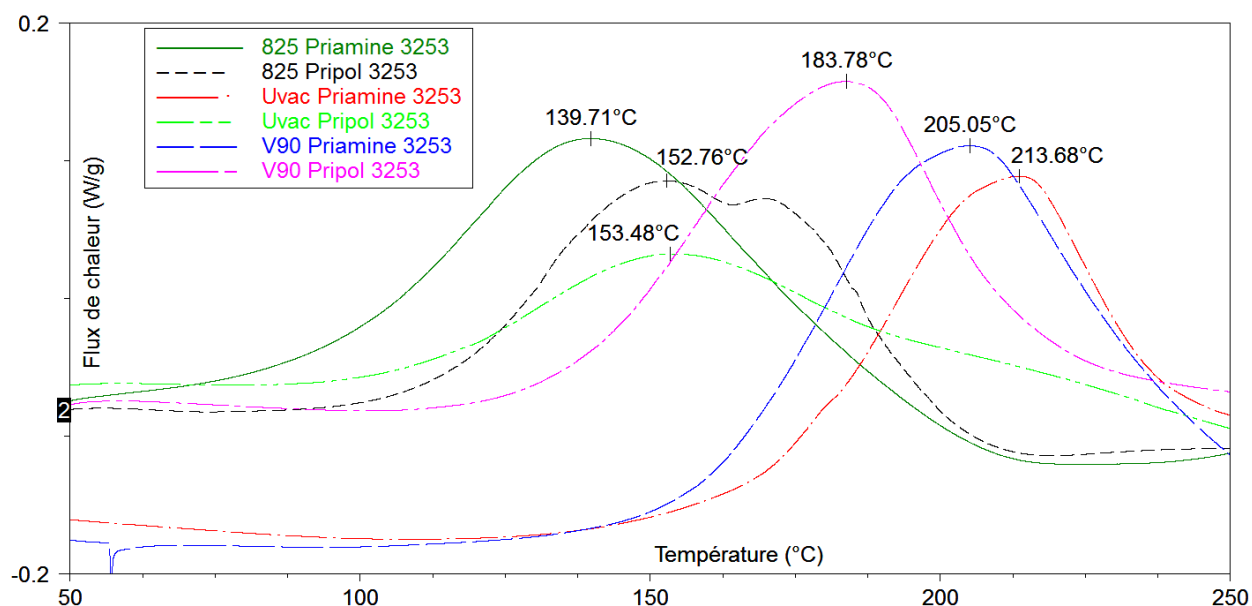


Fig.57 : Courbes DSC, réactivité du Pripol et du Priamine avec différentes résines

4.6.5 NX-2009 (NX) et Lite-2002LP (Lite)

- HEW NX-2009 = 95 g/mol eq.
- HEW Lite-2002LP = 104 g/mol eq.

Ces deux durcisseurs, liquides à température ambiante, ont une réactivité et des propriétés très similaires. Ils sont à mi-chemin entre l'amine primaire aromatique et aliphatique, en raison de la greffe de la molécule aminée sur le phénol du cardanol. Le NX-2009 servira de référence pour la description. Ce durcisseur est très réactif, et les analyses DSC montrent deux pics exothermiques (Fig.58). Pour les résines aromatiques (825 et NC-514), le 1^{er} correspond à la réaction avec les groupements amines (entre 100 et 160 °C), et le 2nd à la réaction avec le phénol (entre 200 et 270 °C). Pour les résines cycloaliphatique (Uvacure) ou aliphatique (V70 et V90), cet ordre est inversé.

Cette constatation vient tout d'abord de l'aspect des films cuits intégrant ce durcisseur. Ceux à base d'époxydes aromatiques sont solides, et résultent d'un processus de réticulation 3D. En revanche, les films à base de résines cycloaliphatique ou aliphatique sont liquides, mais sont beaucoup plus visqueux après leur cuisson qu'avant : une polymérisation s'est donc opérée, mais n'a pas abouti à un réseau réticulé dense.

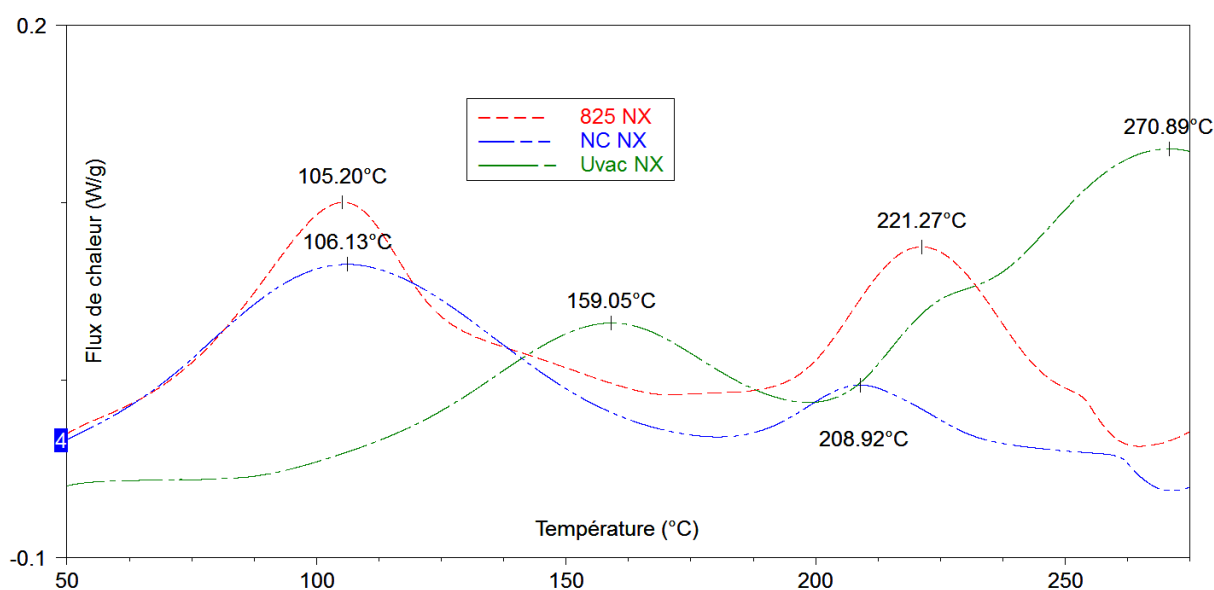


Fig.58 : Courbes DSC, réactivité du NX-2009 avec différentes résines

Suite à un même cycle de cuisson (160°C/1h), des analyses FTIR appuient ces observations. Pour une formulation à base de NC-514 (Fig.59), le pic des oxiranes disparaît totalement (906 cm⁻¹), tandis que le pic des hydroxyles croît fortement (3366cm⁻¹). De même, un pic à 1092 cm⁻¹ croît, et peut correspondre à la formation d'alcool secondaire ou de liaisons éthers consécutives à l'homopolymérisation des oxiranes. Enfin, les pics à 700 et 740cm⁻¹, en

partie dû par les liaisons N-H des amines primaires, réduisent de façon significative (les liaisons aromatiques contribuent également aux pics à 700 et 740 cm^{-1}).

Pour une formulation à base de d'Uvacure, les pics des oxiranes à 789 et 904 cm^{-1} restent bien visibles après la cuisson. Le pic des hydroxyyles croît un peu à 3444 cm^{-1} , et le pic des alcools primaires à 1012 cm^{-1} réduit au profit du pic des alcools secondaires à 1048 cm^{-1} . Les amines primaires sont responsables du pic à 699 cm^{-1} , et contribuent avec les amines secondaires au pic à 738 cm^{-1} , et après la cuisson ces deux pics restent visibles. De même, les doubles pics dans les régions 1430-1460 cm^{-1} et 1580-1620 cm^{-1} caractérisent les liaisons N-H des amines primaires, et réduisent un peu en taille mais ne disparaissent pas. La variation globale des pics montre que le phénol du phenalkamine est réactif, mais que ses amines le sont beaucoup moins.

Ce profil de réactivité est à rapprocher de la nature cycloaliphatique de la résine, qui réagit plus facilement avec les électrophiles (alcool ou anhydride) qu'avec les nucléophiles (amine). Dans le cas où le durcisseur parvient à établir deux liaisons avec l'Uvacure 1500, cela ne suffit pas pour former un réseau réticulé, ce qui explique l'état liquide du film. Il le pourrait théoriquement avec le V90, si cette résine ne possédait pas la faible réactivité qui la caractérise (c.f. partie 4.6.2)

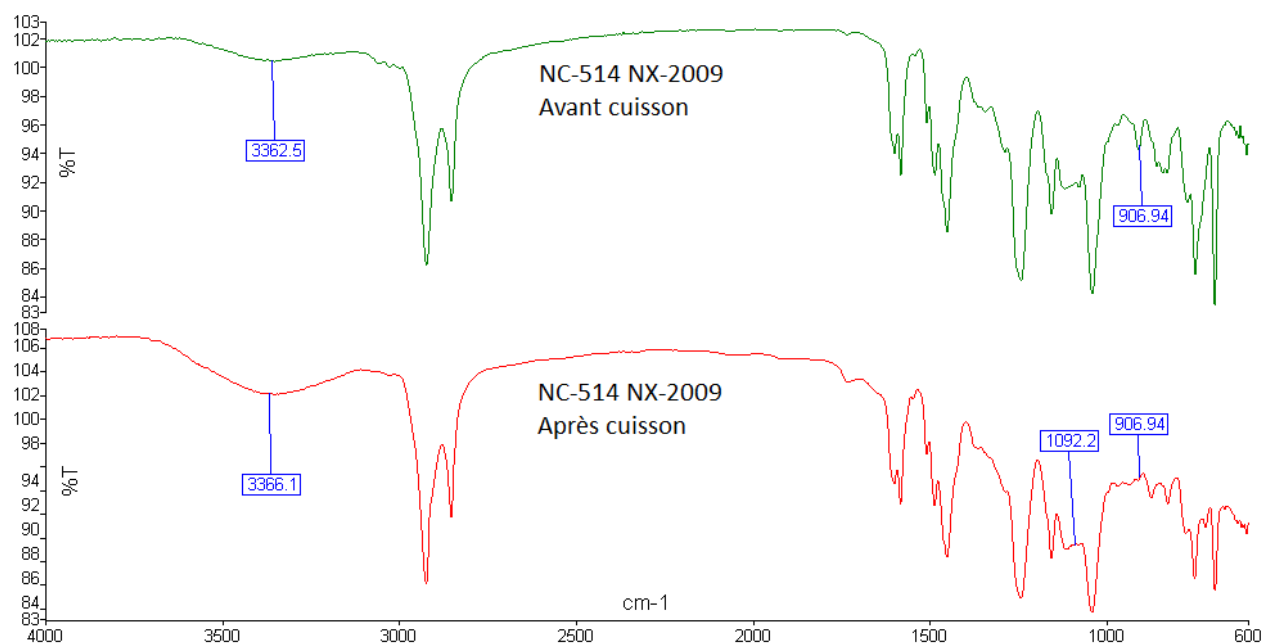


Fig.59 : Spectres FTIR, NC-514/NX-2009 avant et après cuisson

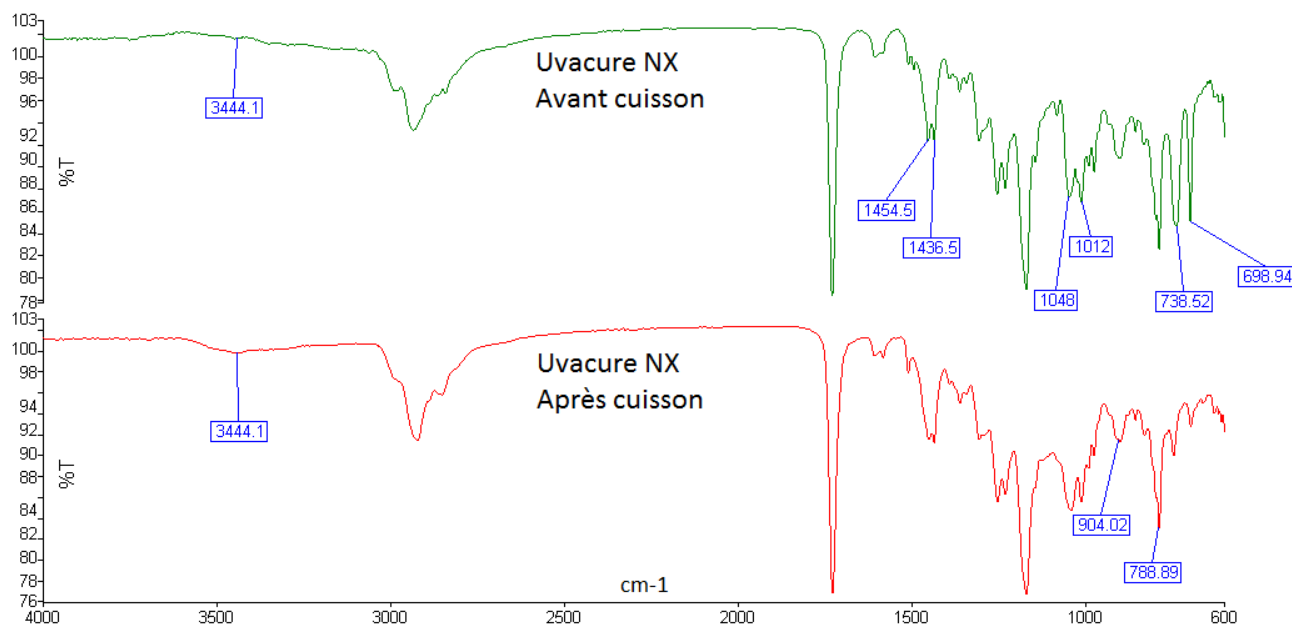


Fig.60 : Spectres FTIR, Uvacure/NX-2009 avant et après cuisson

Avec les résines aromatiques, les films réticulés entre 100 et 160°C ont conduit à de bonnes duretés grâce à la structure aromatique du durcisseur : 7N pour 825/NX-2009/R=1 et Uvacure/NX-2009/R=1, et 5N pour NC/NX-2009/R=1. La coloration, l'adhésion et l'aspect sont satisfaisants. La résistance au MEK est moyenne : l'intégrité n'est pas touchée, mais la dureté baisse de 1.5N juste après le test. La résistance à l'eau est problématique : les films se décollent et la dureté ne peut plus être évaluée. Ce caractère hygroscopique est attribué aux phénols, qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec l'eau, et aux chaînes lipidiques, qui en réduisant la densité du réseau polymérique favorise la stagnation d'eau.

De même, la stabilité des formulations à base de NX-2009 (ou Lite-2002LP) est préoccupante, à 70°C comme à température ambiante. À 70°C, 825/NX ou NC/NX gèlent en un peu moins de 10 minutes, et NC/Lite-2002LP gèle en 30 minutes (Annexe 9). A température ambiante, ces formulations durcissent en moins d'un jour, même sans catalyseur. Leur affiliation aux amines aliphatiques est ici justifiée, car même si elles ont un noyau aromatique, leur réactivité se rapproche de celle d'une amine aliphatique.

La sensibilité à l'eau et la trop grande réactivité de ces durcisseurs constituent des obstacles majeurs à leur utilisation pour l'élaboration d'une encre. Ils sont donc mis de côté.

4.6.6 Uvacure 1500 (Uvacure, Uvac)

- EEW Uvacure 1500 = 128 g/mol eq.

Les analyses DSC ont montré que cette résine réagit plus facilement avec les acides/anhydrides qu'avec les amines (Fig.61). La polymérisation avec le NX résume bien cette constatation : le 1^{er} pic exothermique de la réaction avec le phénol survient à 159.05°C, tandis que le pic exothermique relatif aux réactions avec les amines dépasse les 250°C (c.f. partie 4.6.5).

Avec des durcisseurs acides/anhydrides, cette résine amène des films solides et parfois durs, notamment grâce à l'effet rigidifiant des deux noyaux cycloaliphatiques par molécule : 11N pour Uvacure/4H/3253/R=1.5, cuisson 170°C pendant 45 minutes, et 3N pour Uvacure/Pripol/3253/R=1, cuisson 155°C pendant 45 minutes. En revanche, les films mélangeant Uvacure et durcisseurs aminés (Priamine, NX) sont liquides, même après des cycles de cuisson considérés comme longs et hauts en température (190°C/1h). Ce profil de réactivité valide les concepts abordés dans la partie 2.2.1.

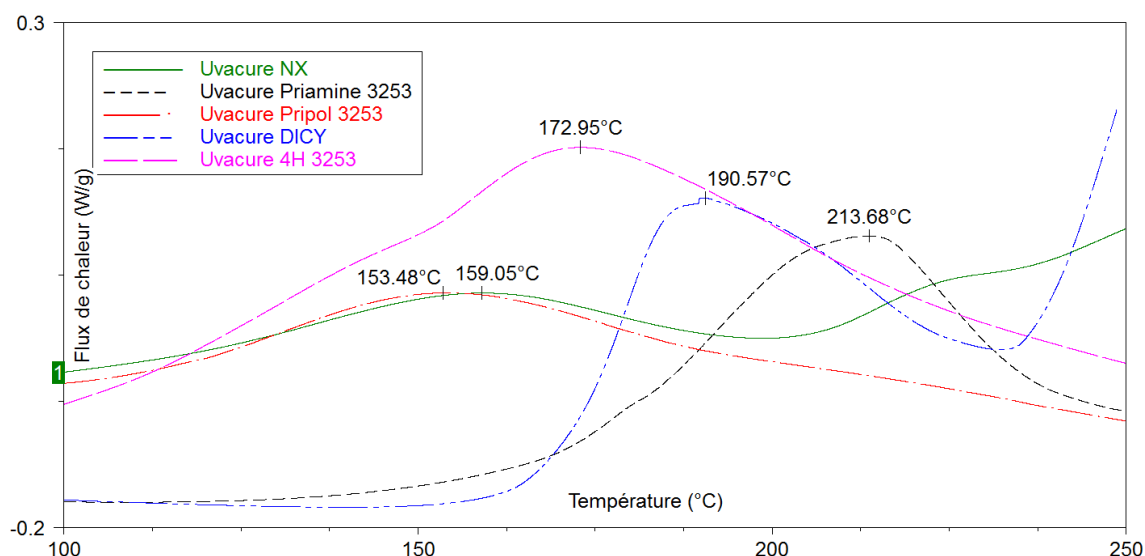


Fig.61 : Courbes DSC, réactivité de l'Uvacure avec différents durcisseurs

La réticulation avec le DICY a conduit à des films solides mais fragiles : 3.5N au maximum pour Uvac/DICY/3253/R=0.8, cuisson 190°C/45minutes. Avec ce durcisseur, les analyses DSC révèlent deux pics exothermiques (Fig.61) : un à 190.57°C, qui correspond à l'alkylation du DICY, et un autre à plus de 250°C, qui témoigne de la cyclisation du DICY.

L'attribution de ces pics à des mécanismes réactionnels distincts découle de plusieurs considérations :

- A 190°C/45minutes, la stœchiométrie permettant d'obtenir les performances optimales est inférieure à 1, et témoigne ainsi d'une faible réactivité de l'Uvacure avec le DICY. Seule une alkylation partielle intervient à cette température, car si la cyclisation intervenait, une stœchiométrie ≥ 1 aurait permis l'obtention des meilleures duretés. Une analyse FTIR de Uvac/DICY/3253/R=1 cuite à 190°C/45minutes (Fig.62) montre la conservation des pics de l'oxirane (900 et 789cm⁻¹) après la cuisson. On notera néanmoins l'apparition des pics des hydroxyles à 3401cm⁻¹ et pic des amines secondaires à 1544cm⁻¹, ce qui atteste de la réactivité même partielle du DICY avec l'Uvacure.
- Rappel de la cyclisation (Fig.17 de la partie 2.2.3.3) : après qu'un même atome d'azote ait réagi avec deux oxiranes différents, la cyclisation du DICY avec l'un des deux alcools secondaires formés peut survenir. Pour l'Uvacure, les oxiranes sont portées par des noyaux cycloaliphatiques torsadés peu mobiles et générateurs d'importantes gênes stériques. La cyclisation nécessite donc des hautes températures, et surviendrait dans ce cas en même temps que la décomposition du DICY en mélamine. L'analyse DSC du temps de cuisson d'Uvac/DICY/3253 va dans ce sens (Fig.63), car l'augmentation de la température réduit le temps de cuisson, et trahit donc un processus de réticulation rapide ne faisant pas intervenir la cyclisation. Cette déduction fait écho aux résultats exploités dans la partie 4.8, Fig.70.

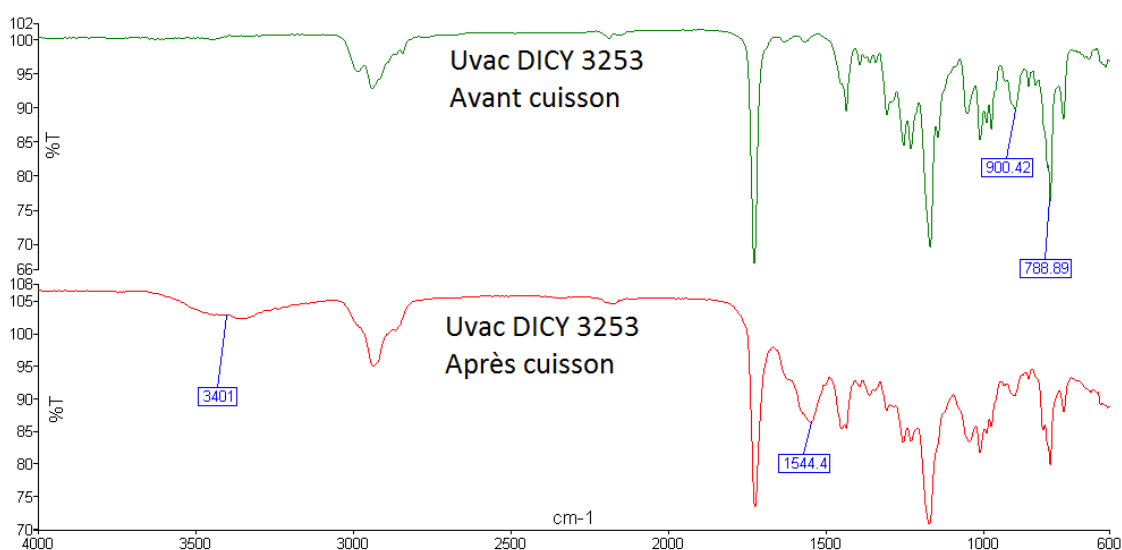


Fig.62 : Spectres FTIR, Uvacure/DICY/3253 avant et après cuisson

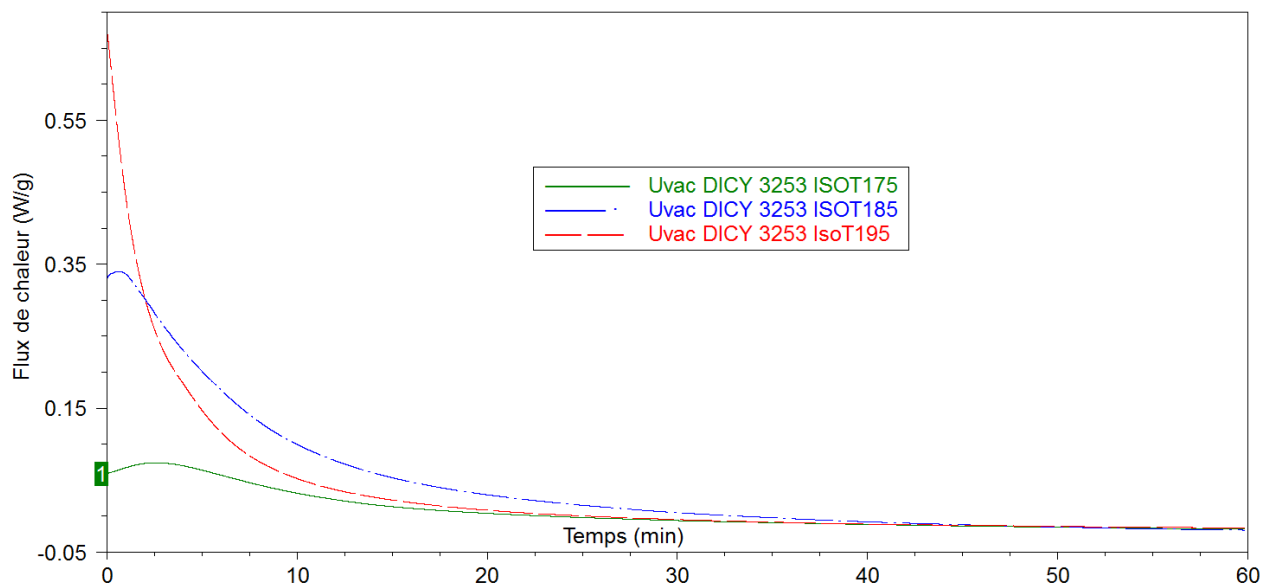


Fig.63 : Courbes DSC, temps de cuisson d'Uvac/DICY/3253 à différentes isothermes

Les impressions suivantes concernent les films réticulés avec des acides, des anhydrides ou du DICY. La coloration est très faible (1 pour la formulation Uvacure/4H/3253, 3 pour Uvacure/Pripol), et l'adhésion comme la résistance au MEK sont satisfaisantes. La stabilité est bonne : deux semaines avec du 4H/3253, et supérieure à deux semaines pour des formulations à base de DICY. A 70°C pendant 4h, Uvacure/DICY/3253 est stable (Annexe 8).

La résistance à l'eau est le point faible de cette résine. Tous les films réalisés à partir de cette résine plastifient avec l'eau et perdent en moyenne 3N de dureté lors du test au scléromètre juste après l'immersion. Ils retrouvent leur dureté normale 3h après l'immersion. La liaison ester centrale de cette molécule d'époxyde, très électronégative, serait la principale raison de cette forte hygroscopie. Lors de tests d'immersion dans de l'eau distillée pendant 24h, et pour un même durcisseur (DICY), il est apparu que les films à base d'Uvacure prennent environ $7.95\% \pm 0.57\%$ de leur masse en eau, contre $2.2\% \pm 0.45\%$ pour 825/DICY/3253/R=1.7. Au bout de 48h, ce taux passe à $8.42\% \pm 0.63\%$, mais ne bouge pas pour 825/DICY/3253/R=1.7.

La dureté de cette résine est bonne, et son utilisation conjointe avec une résine biosourcée a été testée à plusieurs reprises :

- V90(60%)/Uvac(40%)/4H/3253/R=1.5, cuisson 170°C/45min : ces deux résines sont peu réactives avec les amines, et ont été réticulées avec un anhydride. La dureté finale est presque

satisfaisante (4.5N), mais à cause de l'anhydride, la résistance à l'eau fut trop problématique pour que cette voie soit poursuivie (perte importante de dureté et décollement)

- NC-514(80%)/Uvac(20%)/DICY/3253/R=0.8 : ce mélange avait pour but de réduire la coloration inhérente au NC-514, sans trop impacter la dureté. Les résultats ont montré que l'ajout d'Uvacure baisse la dureté, sans pour autant réduire significativement la coloration. L'Uvacure n'est pas assez réactif avec le DICY, et son inclusion dans le réseau polymérique crée des maillons faibles qui impactent la solidité globale des films.

L'utilisation de cette résine seule n'est pas envisageable car elle n'est pas biosourcée, et son utilisation conjointe avec une résine biosourcée n'a pas permis d'aboutir à un film respectant le cahier des charges. Pour ces raisons, elle est abandonnée.

4.6.7 Dicyandiamide (DICY)

- HEW DICY = 21 g/mol eq.

Un grade micrométrique (5 μ m) fut utilisé pour les essais. Les analyses DSC ont validé le fait que le DICY ne réagit qu'à haute température (Fig.64). Le pic exothermique à 198°C atteste de la bonne réactivité du DICY avec le DGEBA, et sa réactivité est moindre avec les autres résines : la polymérisation débute vers les 200°C pour les systèmes à base de NC et d'Uvacure.

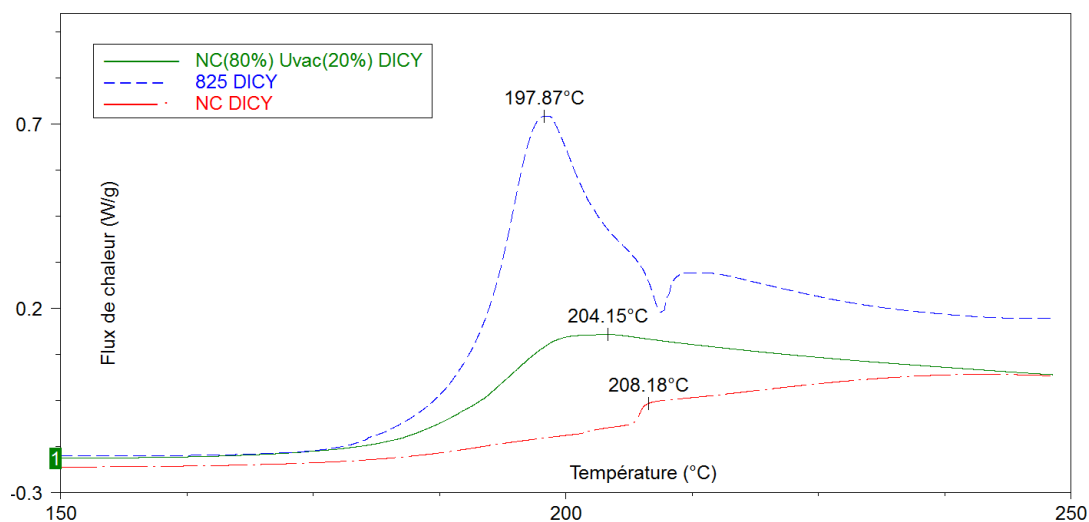


Fig.64 : Courbes DSC, réactivité du DICY avec différentes résines

Afin de conserver des cycles de cuisson proches de 180°C, l'utilisation d'un catalyseur s'est révélée indispensable pour les formulations à base de NC et d'Uvacure. Il n'est pas indispensable pour le 825, d'autant plus qu'il apporte de la coloration (Tableau 14). Comme ce durcisseur n'est mis qu'en petite quantité dans les formulations, les tests éliminatoires font ressortir les caractères propres de chaque résine. Une étude plus approfondie de ce durcisseur est disponible dans la partie 4.8.

Résine	R	Cycle de cuisson	Scléromètre	Eau	MEK	Adhésion	Aspect	Coloration
NC	1	190°C/50min	2.5N	Mauvaise	Mauvaise	5B	OK	7
NC/3253	0.8	190°C/50min	5N	Moyenne	Moyenne	5B	OK	7 à 8
Uvac	1	190°C/50min	2.5N	Mauvaise	OK	5B	OK	2
Uvac/3253	0.8	190°C/50min	3.5N	Mauvaise	OK	5B	OK	3
825	1.7	185°C/50min	7N	OK	OK	5B	OK	5
825/3253	1.7	185°C/50min	8N	OK	OK	5B	OK	6 à 7

Tableau 14 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations à base de DICY

4.6.8 Anhydride phthalique et tetrahydrophtalique (4H)

- HEW Anhydride phthalique = 148 g/mol eq.
- HEW 4H = 150 g/mol eq.

Ces anhydrides sont semblables : l'anhydride phthalique a un noyau aromatique et fond à 131°C, tandis que le 4H a un noyau cycloaliphatique et fond à 100°C. Ils conduisent aux mêmes propriétés finales, et ont une réactivité similaire : comme vu sur les analyses DSC précédentes (NC, Uvac et V90), leur pic exothermique est localisé vers les 130-170°C. Leur intégration dans les formulations s'est faite par fusion thermique. Pour l'anhydride phthalique, cela a posé problème car il fond et réagit à la même température, et conduit à un gel des mélanges en 5 minutes. Ce problème ne concerne pas le 4H, qui a 30°C d'écart entre sa température de fusion et le début de sa réactivité. Un grade micrométrique est conseillé, mais aucun fournisseur n'a été trouvé durant ce projet.

Les formulations utilisant le 4H ont procuré les films les plus durs : 11N pour Uvacure/4H/3253/R=1.5 cuisson 170°C/45 minutes, 10N pour 825/4H/3253/R=1.5 cuisson

155°C/45minutes. Les Tg élevées des films résultants, ainsi que la structure aromatique et compacte des anhydrides, expliquent ces hautes duretés (Tableau 15).

Type d'époxyde	Produit	Scléromètre	Température de transition vitreuse
Aromatique	Epon 825	10N	119.40 ± 2°C
	NC-514	8N	37.42°C ± 2°C
Cycloaliphatique	Uvacure 1500	11N	141.63°C ± 2°C
Mélange	Vikoflex 7190 (60%) + Uvacure (40%)	4.5N	32.59 ± 2°C

Tableau 15 : Dureté et Tg de quelques formulations à base de 4H

La coloration est très faible, la résistance au MEK est bonne, l'aspect de surface et l'adhésion sont satisfaisants. La résistance à l'eau est en revanche catastrophique : perte de dureté irréversible de 4 à 5N après immersion et perte d'adhésion. La réversibilité de la réaction de polycondensation s'opérant entre les époxydes et les anhydrides, ainsi que la forte électronégativité des liaisons esters, peuvent expliquer cette affinité avec l'eau. Par rapport aux autres durcisseurs, les anhydrides ont beaucoup plus d'impacts sur les propriétés finales des films car leur HEW élevé conditionne leur emploi en grandes quantités. Leur très mauvaise résistance à l'eau a contraint le projet à renoncé à ces durcisseurs.

4.6.9 Autres produits

4.6.9.1 Epon 825 (825)

- EEW Epon 825 = 185 g/mol eq.

Il s'agit d'une résine DGEBA de haute pureté. Sa réactivité est bonne avec tout type de durcisseur, et les cycles de cuisson ne dépassent ni les 185 °C, ni les 45 minutes. Avec des durcisseurs comme le NX-2009, le DICY, et même le 4H, les films issus d'Epon 825 passent avec succès l'ensemble des tests éliminatoires. Comme vu dans la partie « encres de référence », cette résine a une tendance naturelle à la cristallisation. Son utilisation est dédiée à des fins de comparaison :

- Pour un même durcisseur, elle permet d'évaluer les propriétés des autres résines (dureté, résistance à l'eau, réactivité)

- Elle sert dans l'établissement de l'encre de référence 825/DICY/3253

4.6.9.2 Epikure 3270 (3270)

- HEW Epikure 3270 = 142 g/mol eq.

Ce durcisseur est une amine aliphatique liquide à température ambiante, et modifiée pour apporter une très grande réactivité. Toutes les résines époxydes ont polymérisé avec ce durcisseur, et la réaction s'accompagne parfois d'une réaction exothermique violente à température ambiante (cas du 825/3270). Les propriétés générales sont mitigées : bonne adhésion et coloration, mais trop flexible, et sensibilité à l'eau et au MEK. Son défaut majeur concerne sa volatilité : lors de la cuisson des films, même à basses températures (environ 120°C), ce durcisseur s'évapore et génère une épaisse fumée toxique. Ce problème est trop sérieux pour que son utilisation soit considérée pour la réalisation d'une encre industrielle.

4.6.9.3 Dapsone, ou 4-aminophénylsulfone

- HEW Dapsone = 62 g/mol eq.

Le Dapsone est une polyamine aromatique primaire de faible toxicité et solide à température ambiante. Sa structure aromatique compacte (Fig.65) réduit sa réactivité, et seule son utilisation avec de l'Epon 825 a permis d'obtenir des films durs, résistants à l'eau et adhérents, mais colorés et avec un mauvais aspect de surface. En effet, ce durcisseur fond à 175°C en générant un film rugueux, en plus d'une coloration importante : les propriétés optiques sont compromises, et ce durcisseur n'est pas employé pour la suite des travaux.

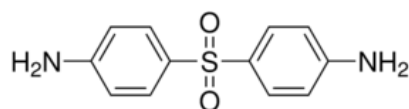


Fig.65 : Molécule de Dapsone

4.7 Ajout de charges non réactives

4.7.1 Ajout de pigments

Le noir de graphite, mis à hauteur de 10% de la masse résine plus durcisseur, augmente la dureté au scléromètre des films réticulés de 0.5N en moyenne. Le blanc de titane, dont le taux massique est de 20%, augmente en moyenne la dureté de 0.75N. Les pigments, avec leur structure minérale rigide, jouent le rôle de charges de renforts. Pour la résistance à l'eau et au MEK, leur intégration n'apporte pas de changements significatifs.

Plus la formulation est visqueuse, plus le taux de cisaillement est grand pendant le mélangeage, et plus l'intégration des pigments est bonne. Pour les formulations à base d'Uvacure 1500, les pigments ne restent pas en suspension car la résine n'est pas assez visqueuse. De même, lors de l'étagage par kbar, les pigments mal intégrés forment des granules nuisant à l'aspect de surface des films (Tableau 16). L'influence des pigments sur la viscosité est abordée dans la partie "Ajout de PHB et de pigments".

	Uvacure 1500	Vikoflex 7190	Epon 825	NC 514
Viscosité dynamique à 25°C (Pa.s)	0.24	0.85	5.6	12.35
Intégration des pigments	Difficile	Moyenne	OK	OK

Tableau 16 : Intégration des pigments dans différentes résines

L'intégration de pigments n'a pas d'influence sur le cycle de cuisson, ni sur la cinétique de dégradation du réseau polymérique. Les analyses TGA montrent que les pigments se dégradent partiellement lors de la pyrolyse de nettoyage du réceptacle (Fig.66). Dans le cas des formulations stables une semaine, l'intégration des pigments a permis de retarder le temps de gel : les pigments noirs, mis à hauteur de 10% en masse, ont permis de gagner en moyenne un jour sur le point de gel, et les pigments blanc (20% en masse), deux jours en moyenne. En s'immisçant entre les précurseurs, les pigments retardent la polymérisation à température ambiante.

4.7.2 Ajout de PHB

Le PHB de Métabolix a une masse moléculaire moyenne en nombre avoisinant les 100000, et se présente sous la forme d'une poudre blanche très poreuse.

Son intégration dans les formulations dépend de la viscosité du milieu. L'Uvacure 1500 et le Vikoflex 7190 sont peu visqueuses, et un mélangeage vigoureux fut nécessaire. Dans l'Epon 825 et le NC-514, le PHB s'est bien intégré. Le PHB apporte beaucoup de viscosité au milieu en raison de la taille de ses macromolécules ($M_n=100000$). De ce fait, un taux massique de 10% n'a pas été dépassé, car au-delà le gain en viscosité est trop grand et compromet l'application par k-bar et sérigraphie. Les détails de son influence sur la viscosité sont exposés dans la partie 4.7.3.

Sur des films de 25 μ m, son intégration à hauteur de 10% massique crée un léger voile trouble, mais n'apporte pas de coloration. Pour les formulations cuites à plus de 180°C, la fusion du PHB engendre sa bonne diffusion dans le milieu, et le trouble est atténué.

Son influence sur la dureté des formulations est importante. Ajouté à hauteur de 5% massique, il réduit la dureté de 3N en moyenne. A hauteur de 10% massique, la dureté baisse de 4.5N en moyenne. Le test au scléromètre sur plusieurs formulations différentes est similaire : là où la rayure est effectuée, le film est arraché, mais le lambeau garde une cohésion et est relativement élastique. La température de transition vitreuse du PHB, égale à 2°C, permet d'expliquer cette élasticité à température ambiante, tout comme sa haute cristallinité explique sa faible elongation à la rupture et sa fragilité.

Le PHB n'a pas d'influence sur le cycle de cuisson ni sur la cinétique de dégradation thermique du réseau polymérique. Il se dégrade à 50% vers 265°C tout en laissant le réseau polymérique intègre (Fig.66). Une influence significative sur la résistance à l'eau n'a pas été démontrée, que ce soit pour des chargements de 5% ou de 10% massique.

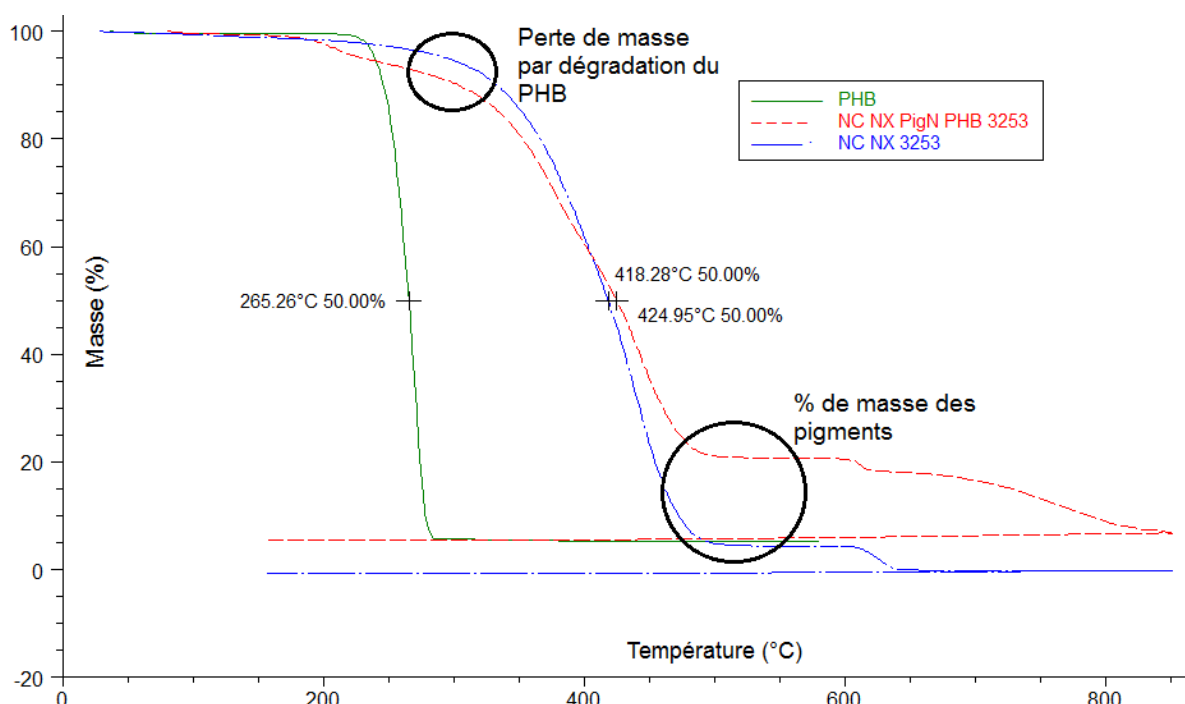


Fig.66 : Analyses TGA, influence du PHB et des pigments sur une même formulation

4.7.3 Ajout de PHB et de pigments

L'influence des pigments sur la dureté est moindre que celle du PHB. Du PHB dans une formulation fait baisser la dureté de 2,5N à 4.5N. Le Tableau 17 détaille les gains ou pertes en dureté en fonction des taux de chargement massique.

	0% PHB	5% PHB	10% PHB
0% pigments		- 3N	- 4.5N
10% pigments	+ 0,5N	- 2,75N	- 4.25N
20% pigments	+ 0,75N	- 2,5N	- 4N

Tableau 17 : Influence conjointe des pigments et du PHB sur la dureté des formulations

De même, l'analyse rhéologique avec comme référence la résine NC-514 a permis de mettre en avant l'effet prépondérant du PHB sur l'augmentation de la viscosité complexe par rapport à celui des pigments (Fig.67) :

- En moyenne, 5% massique de PHB fait passer la viscosité de 0,4 Pa.s à 0,55 Pa.s, tandis que 20% massique de blanc de titane fait passer la viscosité de 0,4 Pa.s à 0,49 Pa.s

- L'ajout des pigments a une influence faible sur l'augmentation de la viscosité, tandis que le PHB accroît fortement la viscosité du milieu dès 10% massique (0.4 Pa.s à 1.03 Pa.s). La différence de densité explique ici ce constat : 1.25g/cm³ pour le PHB, contre 4.23g/cm³ pour le TiO₂. Ainsi pour une même masse, le PHB occupe près de 3.4 fois plus d'espace que le TiO₂, et impacte fortement la viscosité des formulations.
- Pour les systèmes fortement chargés (5% PHB et 10% blanc de titane au minimum), la viscosité varie au cours du test. Au début, les charges ne sont pas orientées et la viscosité est élevée. Au fil du test, la viscosité diminue avec l'orientation et la dispersion des charges. On remarquera que le réarrangement du PHB entraîne une diminution plus importante de la viscosité que le réarrangement des pigments. La taille des macromolécules de PHB, beaucoup plus grande que celle des particules pigmentaires, justifie cette évolution importante de la viscosité. Les courbes de viscosité sont disponibles en Annexe 10.

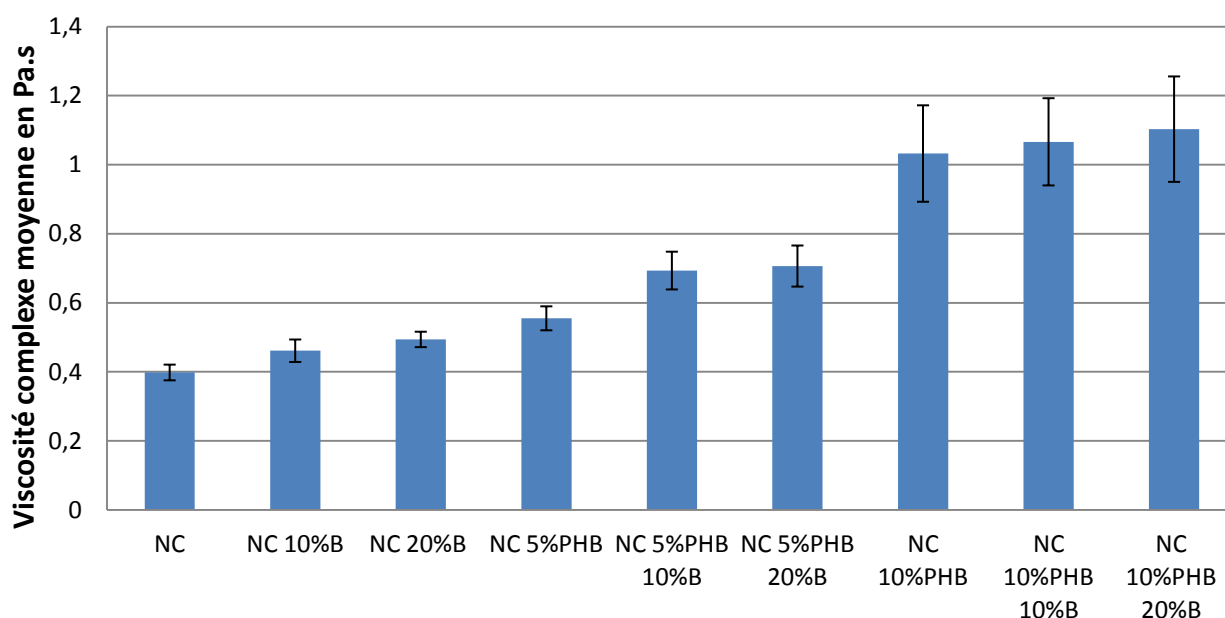


Fig.67 : Influence des pigments (blanc de titane) et du PHB sur l'augmentation de la viscosité complexe, test effectué à 70°C

L'ajout de PHB dans les formulations n'est donc pas recommandé car son influence est délétère : fragilité, baisse de dureté, complexification de la phase d'application de par une augmentation de la viscosité.

4.8 Polymérisation de NC/DICY/3253 : formulation alternative intéressante

Comme vu dans la partie 4.6.7 « Dicyandiamide », l'utilisation d'un catalyseur a permis l'obtention de films beaucoup plus durs. L'analyse DSC a montré que cette augmentation de dureté est due aux effets conjoints de l'homopolymérisation catalysée survenant autour des 115°C, et de la réaction oxiranes/DICY intervenant vers les 185°C (Fig.68). L'énergie d'activation du 1^{er} pic est de 64.46 kJ/mol, et de 76.18 kJ/mol pour le 2nd pic. Sans catalyseur, l'énergie d'activation du 2^{ème} pic (qui dans ce cas-là est unique) est de 101.91 kJ/mol (Fig.69).

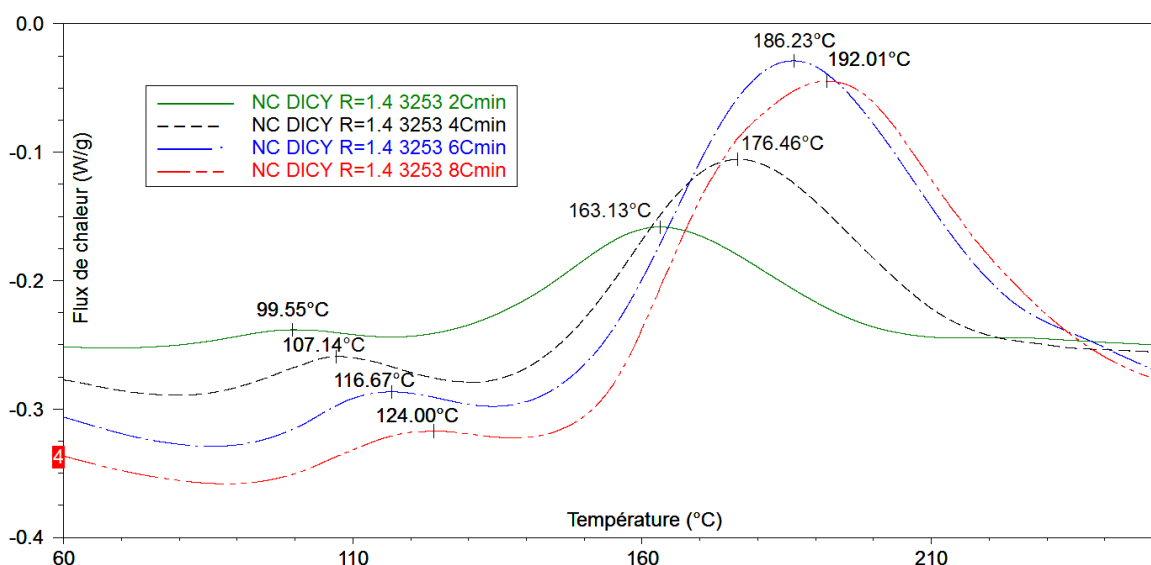


Fig.68 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation de NC/DICY/3253/R=1.4

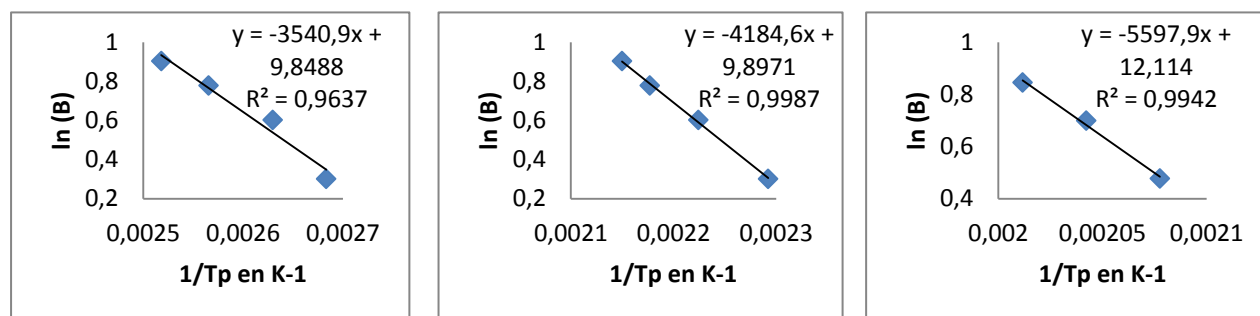


Fig.69: ASTM E698, homopolymérisation (gauche) et réaction oxirane/DICY (milieu) de NC/DICY/3253/R=1.4, et réaction oxirane/DICY de NC/DICY/R=1.4 (droite)

Le Tableau 18 recense les effets sur la dureté des films des cycles de cuisson et des stœchiométries adoptés.

		Stœchiométrie				
		R=0,6	R=0,8	R=1	R=1,2	R=1,4
Cycle de cuisson	175°C/40min	3N	3,5N	3N	2,5N	1,75N
	185°C/40min	4,75N	5N	3,75N	3,25N	2,5N
	195°C/40min	5N	5N	4N	3,75N	3N

Tableau 18 : Impact du cycle de cuisson et de la stœchiométrie sur la dureté de la formulation NC/DICY/3253

R=0.8 a abouti aux films les plus durs. En dessous de 0.8, la surabondance de DICY provoque une plastification et une baisse de dureté du film, et au-dessus de 0.8, le réseau n'est pas assez densément polymérisé. Il semblerait que la réaction NC/DICY se limite principalement à l'alkylation via le don d'hydrogène, et que la fonctionnalité effective du DICY soit plus proche des 3 ou 4 que des 7. Le cas R=0.8 décrit une situation où le DICY réagit 4 fois, ce qui est faux en pratique. En supposant que ce cas théorique représente en fait une stœchiométrie véritable de 1, cela revient à dire que le DICY a un HEW=26.6 g/mol eq. et qu'il établit donc 3.15 liaisons en moyenne.

Le cycle de cuisson a également été soumis à étude. A 175°C pendant 40min, les films sont solides mais peu durs : la température est trop basse pour que l'alkylation du DICY survienne convenablement. A 185°C pendant 40min, les films gagnent entre 0.75N et 1.5N, et atteignent des duretés satisfaisantes : les films avec $R \leq 0.8$ sont beaucoup plus durs que les films avec $R \geq 1$, ce qui amène l'hypothèse qu'à cette température, seule l'alkylation du DICY intervient, et que les formulations excédentaires en oxiranes ne réticulent que partiellement. Cette hypothèse est appuyée par le cycle 195°C pendant 40min. À cette température, la cyclisation du DICY intervient et sa fonctionnalité effective se rapproche des 7 : les oxiranes trouvent plus de sites réactifs avec qui se lier, et les films à $R \geq 1.2$ sont plus durs. Pour les formulations à $R \leq 0.8$, cette température a peu d'influence sur la dureté car la quantité de DICY est suffisante pour créer un réseau dense par simple alkylation.

En accord avec les observations précédentes, des analyses DSC isothermes ont mis en évidence l'influence de la température sur la réactivité du DICY (Fig.70). De 165 à 175°C, la libération de chaleur est faible (83.77 et 96.82 J/g) : les premières réactions oxiranes/DICY

restreint la mobilité des molécules, et la température n'est pas assez élevée pour que les autres sites réactifs du DICY puissent réagir. A 185°C, l'alkylation s'opère plus facilement, et la libération de chaleur sur 20 minutes est plus importante (131.7 J/g). A 195°C, la libération de chaleur est forte (197.7 J/g), et s'étale sur près de 30 minutes. Si seule l'alkylation survenait, ce temps aurait dû être inférieur à celui mis par les autres isothermes $\leq 175^\circ\text{C}$, ou tout du moins celui mis par les 3 autres courbes pour se rejoindre (environ 20 minutes). Cette latence et ce dégagement plus conséquent de chaleur peuvent être dus à la cyclisation du DICY, même partielle, qui intervient après son alkylation. Cette latence n'apparaît pas lors de la cuisson d'Uvac/DICY/3253 (partie 4.6.6, Fig.63), d'où la déduction de l'implication de la cyclisation du DICY dans le cas des formulations à base de NC-514. Comme pour le DGEBA, la cyclisation du DICY avec le NC-514 est facilitée car les oxiranes sont terminaux, et sont portés par des chaînes aliphatiques stériquement peu encombrées.

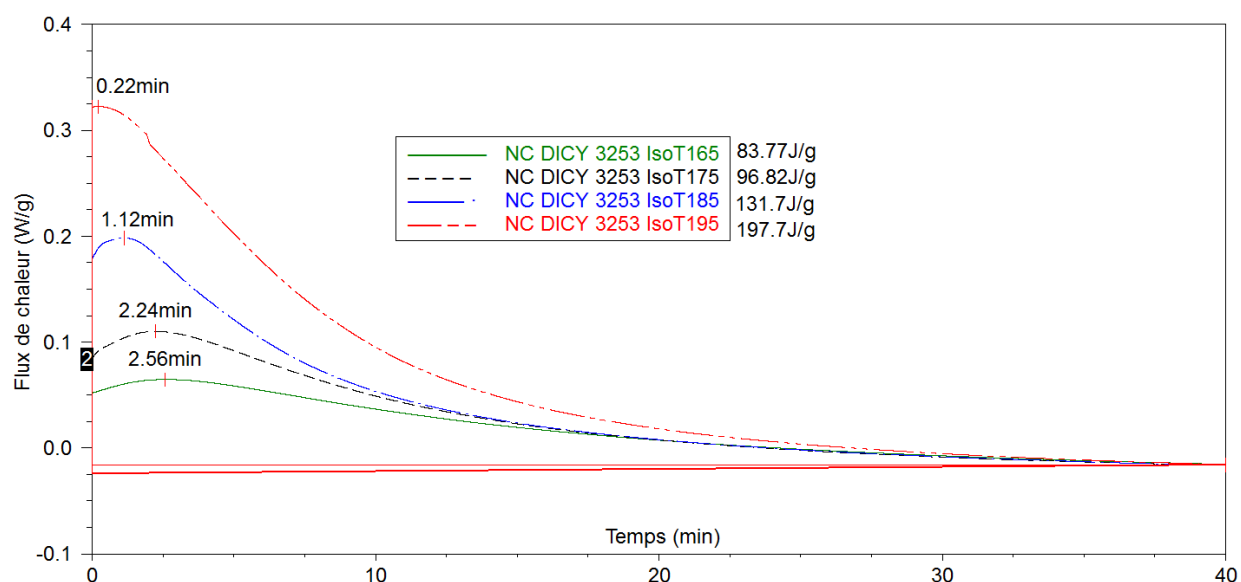


Fig.70 : Courbes DSC, temps de cuisson de NC/DICY/3253/R=1.4 à différentes températures

Comparativement aux formules de référence, il apparaît que le NC-514 est peu réactif avec le DICY. Là où le 825 n'a besoin que d'une stœchiométrie de 1.7 pour générer des films aux performances optimales, le NC-514 a besoin d'une stœchiométrie de 0.8. Ce manque de réactivité du DICY pour le NC-514 peut être dû à la nature plus électrophile du cardanol, qui à l'inverse du DGEBA, ne possède pas de liaisons éther nucléophiles. De même, la chaîne lipidique provoque des gênes stériques qui ne facilitent pas les réactions oxiranes/DICY. Cette réactivité plus faible

se ressent également dans les températures de cuisson : la formulation 825/DICY/3253 réticule de façon satisfaisante dès 175°C, alors que NC/DICY/3253 nécessite entre 10°C et 20°C de plus.

Par la suite, la formulation NC/DICY/3253/R=0.8 servira de référence pour les autres tests. Son cycle de cuisson est de 185°C/45min, car le cycle 195°C/45min a été jugé trop coûteux en énergie par les partenaires industriels.

Comme vu dans la partie 4.6.3, sa température de transition vitreuse est de $6.12^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, ce qui conjointement aux chaînes aliphatiques, explique la flexibilité des films obtenus. En comparaison, 825/DICY/3253/R=1.7 a une Tg de $68.22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Annexe 7). Les résultats des autres tests éliminatoires sont mitigés :

- L'adhésion est bonne, et varie entre 4B et 5B.
- L'aspect de surface est bon. Aucun défaut particulier n'a été observé.
- La résistance à l'eau est moyenne. Juste après l'immersion, les films perdent jusqu'à 3N, qu'ils retrouvent après séchage. La présence de cardanol résiduel (c.f. 4.3.1) peut expliquer cette affinité. Des tests d'immersion de films dans de l'eau distillée pendant 24h ont montré une prise de masse d'environ $4.3\% \pm 0.3\%$, contre $2.2\% \pm 0.45\%$ pour 825/DICY/3253/R=1.7.
- La résistance au MEK est moyenne : les films sont globalement intègres, mais perdent environ 10% de leur surface et présentent des rayures superficielles.
- La coloration est problématique. Elle oscille entre 7 et 8, et les formulations à pigments clairs font ressortir la légère teinte jaune de la résine. Ce problème concerne moins les pigments sombres, qui masquent cette teinte.

Le test d'évaluation de la stabilité à 70°C pendant 4h a été concluant (Annexe 8). La formulation ne présente pas le signe d'un gel, même au bout des 4h de test. En revanche, 825/DICY/3253/R=1.7 gèle au bout des 4h. Dans la mesure où NC/DICY/3253/R=0.8 est liquide à température ambiante, la question de la chauffe à 70°C précédant l'application se pose. Ce test se contente d'évaluer la stabilité de la formulation à une température donnée, mais ne se soustrait pas à des essais à l'échelle préindustrielle qui permettront de déterminer la température optimale

des écrans de sérigraphie. En parallèle, l'évaluation de la stabilité à température ambiante est en faveur de la formulation à base de NC-514 : elle gèle en plus de deux semaines, tandis que celle à base d'Epon 825 gèle en dix jours.

L'extraction Soxhlet a conduit à une perte de masse d'en moyenne $5.92\% \pm 0.66\%$. En comparaison, 825/DICY/3253/R=1.7 perd en moyenne $2.12\% \pm 0.37\%$. Encore une fois, la plus faible réactivité du NC-514, en partie due par sa chaîne aliphatique flexible génératrice de gênes stériques et son caractère moins électrophile que la 825, peut expliquer cet écart : les molécules n'ayant pas pu faire au moins une liaison avec le réseau polymérique sont extraites lors du test Soxhlet.

Enfin, l'analyse TGA révèle une bonne stabilité thermique : en dessous de 350°C , NC/DICY/3253/R=0.8 est plus stable que les deux encres de référence, puis se positionne entre les deux au-dessus des 350°C (Tableau 19).

Résine	Durcisseur	Température ($^{\circ}\text{C}$) au pourcentage de perte de masse associé				
		2%	5%	10%	20%	50%
NC	DICY/3253	259	313	354	393	438
825	DICY/3253	179	244	298	352	412
Ferro	-	175	231	351	407	455

Tableau 19 : Récapitulatif TGA de NC/DICY/3253/R=0.8, Ferro et de 825/DICY/3253/R=1.7

Un cycle de cuisson supplémentaire passant outre les contraintes industrielles établies a été testé : 205°C pendant 1h. Il a permis aux formulations à $R \geq 1$ d'égaler les duretés des formulations à $R \leq 0.8$, sans toutefois permettre de dépasser les 5N. La cyclisation est imputable à ce gain de dureté, et survient principalement dans les formulations non saturées en DICY, où la cyclisation peut intervenir après l'alkylation. Ce cycle de cuisson n'a pas eu d'influence significative sur la résistance à l'eau, au MEK, l'adhésion ou l'aspect de surface. Il a néanmoins contribué à augmenter la coloration, qui maintenant atteint 8 à 9 sur l'échelle de Gardner. Cette augmentation de coloration peut avoir plusieurs origines : dégradation des chaînes lipidiques, oxydation des noyaux aromatiques, décomposition du DICY, etc.

Composée à 91.7% de produits issus de ressources renouvelables, la formulation NC/DICY/3253/R=0.8 a des performances globalement proches des limites éliminatoires, mais est prometteuse pour plusieurs raisons :

- Sa préparation a fait intervenir des techniques de mélangeage basiques, et par la suite, l'expertise de Ferro pourra en faire une formulation optimisée avec de meilleures performances. L'écart de performances entre l'encre de Ferro et l'encre de référence à base de 825, notamment sur la dureté (différence de 2N), tends à confirmer ce point.
- Selon Ferro, la coloration peut être réduite significativement avec un traitement au charbon actif. Ce point n'a pas été testé car d'autres propriétés plus critiques comme la dureté ont été la priorité des travaux.

4.9 Récapitulatif des tests

4.9.1 Revue des méthodes de polymérisation et des produits

Quatre axes ont été explorés pour la réalisation d'encres biosourcées : la polymérisation thermique grâce à la siccavité de composés insaturés, la polymérisation sol-gel, l'utilisation de PHB comme charge de renfort, et la polymérisation d'un système époxy/durcisseur.

- Polymérisation thermique et siccavité : non concluante avec l'huile de lin ou le Sefose. Points sensibles : faible dureté, libération de fumées dès 180°C, importante coloration.
- Polymérisation sol-gel : non concluante pour le TEOS pour cause d'immiscibilité. Non concluante pour le propoxide de zirconium, avec des raisons dépendantes de la résine :
 - Vikoflex 7190 : films liquides et libération de fumées
 - Uvacure 1500 : films cassants et pas d'adhésion au verre
 - NC-514 : films flexibles, coloration importante, gel instantané
 - NC/Uvac : films flexibles, trop sensible à l'eau, importante coloration

Points sensibles : interface organique/inorganique fragile, fumées de propan-1-ol, trop réactif en présence d'eau ou d'alcool.

- L'utilisation du PHB comme charge de renfort est un échec, car elle s'accompagne d'une baisse de dureté et d'une importante augmentation de la viscosité.
- Polymérisation époxy/durcisseur : chaque produit est différent, et les tableaux ci-dessous recensent le comportement général de ces derniers. On remarquera que tous les produits biosourcés possèdent des chaînes aliphatiques, et que celles-ci sont responsables de leur faible températures de transition vitreuse et de leur flexibilité.

Produits biosourcés		Comportement général						Alternative possible ?
		Scléromètre	Tenue eau	Tenue MEK	Adhésion	Coloration	Réactivité	
Résine	<i>Vikoflex 7170</i>	Trop flexible	?	Moyenne	Moyenne	OK	Moyenne avec les anhydrides. Faible avec les amines	Non
	<i>Vikoflex 7190</i>	Trop flexible, mais moins que V70	?	OK	Moyenne	OK	Moyenne avec les anhydrides. Faible avec les amines	Non
	<i>NC-514</i>	OK à moyen	Moyenne	Moyenne	OK	Moyenne	OK	Oui / essais préindustriels à prévoir
	<i>Sefose époxydé</i>	Trop flexible	?	Moyenne	OK	OK	Moyenne avec les anhydrides. Faible avec les amines	Non
Durcisseur	<i>Pripol 1009</i>	Trop flexible	Mauvaise	Mauvaise	Moyenne	OK	Faible à moyenne	Non
	<i>Priamine 1021</i>	Trop flexible	Mauvaise	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Faible à moyenne	Non
	<i>NX 2009</i>	OK	Mauvaise	Mauvaise	OK	Moyenne	Trop réactif	Non
	<i>Lite 2002 LP</i>	OK	Mauvaise	Mauvaise	OK	OK	Trop réactif	Non

Produits non biosourcés		Comportement général						Alternative possible ?
		Scléromètre	Tenue eau	Tenue MEK	Adhésion	Coloration	Réactivité	
Résine	<i>Epon 825</i>	OK	OK	OK	OK	OK	OK	-
	<i>Uvacure 1500</i>	OK	Mauvaise	OK	OK	OK	OK	Non
Durcisseur	<i>Epon 3270</i>	Trop flexible	Mauvaise	Moyenne	OK	Moyenne	Trop réactif	Non
	<i>Dapsone</i>	OK	OK	OK	OK	Mauvaise	OK	Non
	<i>DICY</i>	OK	OK	OK	OK	Moyenne	OK	Retenu, mais pas alternatif
	<i>Anhydride Phtalique</i>	OK	Très mauvaise	OK	OK	OK	OK, mais intégration difficile car solide	Non
	<i>Anhydride Tetrahydrophthalique</i>	OK	Très mauvaise	OK	OK	OK	OK, mais intégration difficile car solide (plus facile que phtalique)	Non
Catalyseur	<i>Epon 3253</i>	Facilité d'utilisation, effets catalytiques efficaces						-
	<i>2-methyl imidazole</i>	Contraignant à utiliser (solide), effets catalytiques efficaces						-

Tableau 20 : Comportement général des produits utilisés

Rappel de la légende :

- « **OK** » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **respecte** le cahier des charges pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté au-dessus de 5N, souvent intact après le test au MEK, souvent intact après immersion dans l'eau, souvent une adhésion égale à 5B, souvent une coloration inférieure à 7, souvent une bonne réactivité et une bonne stabilité à température ambiante).
- « Moyen(ne) » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **est proche de la limite imposée par le cahier des charges** pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté proche des 5N, souvent une perte d'au maximum 5% de surface après le test au MEK, souvent une perte de dureté mineure ou une dureté supérieure à 5N après immersion dans l'eau, etc.)
- « **Mauvais(e) ou terme en rouge** » : la majorité des formulations faisant intervenir ce produit **ne respecte pas** le cahier des charges pour un test éliminatoire précis (souvent une dureté inférieure à 5N, souvent une grande perte de dureté après immersion dans l'eau, souvent une perte de plus de 10% de surface après le test au MEK, etc.).

4.9.2 Formulations intéressantes

De l'ensemble des tests ressort une unique formulation pouvant prétendre à remplacer les encres actuelles : NC-514/DICY/3253/R=0.8, cuisson 185°C pendant 40 minutes. Son taux de biosourcé est de 91.7%, sa dureté est satisfaisante (5N), son adhésion et son aspect de surface sont bons. Sa sensibilité à l'eau et au MEK reste problématique, tout comme sa coloration, légèrement supérieure à la limite du cahier des charges. Son élaboration et son étude se sont fait en laboratoire, et Ferro souhaite la tester à l'échelle préindustrielle pour vérifier son potentiel à remplacer les encres actuelles.

Le tableau suivant recense les formulations les plus intéressantes trouvées durant ce projet de maîtrise. La 1ère formulation est potentiellement fonctionnelle, tandis que les autres sont intéressantes mais présentent des défauts majeurs (en gras) freinant leur utilisation comme alternatives.

Formulation	Rang	Forces	Faiblesses
NC-514/DICY/3253/R=0,8	1	Dureté (5N), stabilité, aspect de surface, taux de biosourcé (92%)	Sensible à l'eau et aux solvants, coloration (7-8)
V90(60%)/Uvac(40%)/4H/3253/R=1,5	2	Dureté (4N), stabilité, aspect de surface, faible coloration (3)	Très sensible à l'eau et aux solvants
NC-514/NX-2009/R=1	3	Dureté (5-6N), aspect de surface, faible coloration (4), taux de biosourcé (100%)	Trop réactif (gel en 1j), sensible à l'eau et aux solvants
NC-514/4H/3253/R=1,5	4	Dureté (7N), aspect de surface, faible coloration (3), stabilité	Très sensible à l'eau et aux solvants

Tableau 21 : Récapitulatif TGA de NC/DICY/3253/R=0.8, Ferro et de 825/DICY/3253/R=1.7

Enfin, une dernière formulation biosourcée intéressante fut trouvée en fin de projet. Basée sur du sorbitol époxydé et du DICY, elle allie dureté, bel aspect de surface, stabilité, résistance à l'eau et aux solvants. Elle se positionne au-dessus de la formulation NC-514/DICY/3253/R=0.8 en termes de performances. L'Annexe 11 détaille l'étude de cette formulation.

4.10 Discussion générale sur l'analyse des résultats

Clifford K. Schoff, expert en revêtements, offre dans un article son point de vue quant au travail de formulateur [95], et fait ainsi écho sur plusieurs points au déroulement de ce projet :

- Beaucoup de paramètres régissent les performances des formulations (stœchiométrie, mélangeage, cycle de cuisson, taille des particules, etc.), et leur amélioration est essentiellement passée par un long processus d'apprentissage par essais et par erreurs.
- La compétition entre formulateurs s'accompagne d'une culture du secret concernant la composition des encres. Ainsi les travaux se sont principalement basés sur des articles scientifiques distants des préoccupations industrielles, et il est possible que le projet soit passé à côté de produits intéressants, notamment au niveau de l'ajout de charges. La reprise de NC/DICY/3253 par Ferro est donc une étape suivant la logique du processus de formulation, et il est attendu que les performances de cette encre soient revues à la hausse.
- Juste après l'application d'une couche d'encre, de nombreux défauts peuvent survenir : apparition de cratères, migration de la peinture sur les bords, présence de bulles d'air

résiduelles, etc. Ces phénomènes compromettent la répétabilité des résultats, et les techniques de préparation en laboratoire ont rendu leur éradication difficile. La réalisation de tests à l'échelle préindustrielle prend ici son sens, dans la mesure où l'utilisation d'équipements industriels permettra un meilleur contrôle de la préparation et de l'application des encres.

Dans un autre registre, l'utilisation de produits biosourcés ne peut se faire sans évoquer l'étude, par le biais d'une analyse de cycle de vie, de leurs impacts environnementaux. Cette étude est fastidieuse, avec une phase très longue de collecte de données, et se heurte à la confidentialité entourant les procédés de fabrication de produits biosourcés. Des logiciels utilisant des modèles préexistants sont disponibles, mais la pertinence des résultats devient ensuite contestable. De même, plusieurs produits biosourcés ont été écartés au cours du projet, et leur analyse de cycle de vie n'aurait été ainsi plus justifiée. L'analyse de cycle de vie des produits utilisés trouverait sans sens dans un projet à part entière, mais dans celui-ci, la totalité du temps imparti fut consacré à l'élaboration d'une alternative biosourcée aux encres contenant du DGEBA.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Le remplacement du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) présents dans les encres industrielles actuelles par un produit biosourcé fut guidé par deux axes de recherche : le changement de la méthode de polymérisation avec l'implication de nouveaux produits, et la substitution des constituants des systèmes actuels époxyde/durcisseur. Un axe mineur concernant l'emploi de polyhydroxybutyrate (PHB) comme charge de renfort fut également étudié.

Les méthodes de polymérisation alternatives testées ne furent pas convaincantes. D'un côté, la polymérisation par auto-oxydation de composés insaturés (huile de lin et Sefose) aboutit irrémédiablement à des films trop flexibles, excessivement colorés et émettant des fumées d'acroléine irritantes. De l'autre, la polymérisation par voie sol-gel entre du propoxide de zirconium et une résine époxyde n'est pas satisfaisante à cause des fumées de propan-1-ol, mais aussi pour des raisons propres aux résines employées : les encres issues d'huiles végétales époxydées (gamme Vikoflex) sont partiellement liquides même après un long cycle de cuisson, celles à base d'Uvacure 1500 sont extrêmement cassantes et n'adhèrent pas au verre, et celles à base de cardanol époxydé (NC-514) souffrent d'une trop grande réactivité, d'une dureté insuffisante et d'une coloration beaucoup trop prononcée. Des essais faisant intervenir du tétraéthyle d'orthosilicate ont également été entrepris, mais furent rapidement abandonnés à cause de son immiscibilité avec les résines époxydes.

Le remaniement des systèmes époxyde/durcisseur fut plus concluant, ce malgré les défauts inhérents aux produits testés. En effet, tous les produits testés sont issus de ressources végétales, et ont en commun une densité plus ou moins élevée de chaînes aliphatiques dont découlent une faible température de transition vitreuse (proche des 0°C), une grande flexibilité et un caractère hygroscopique. Outre ce comportement général, chaque produit a ses particularités, positives ou délétères. Ainsi la gamme Vikoflex est peu réactive à cause de ses oxiranes non terminaux, et partage avec la gamme de durcisseurs Pripol et Priamine un problème majeur de rétraction des films lié à leur grande densité de chaînes aliphatiques. Grâce à leurs noyaux aromatiques, la gamme des durcisseurs phenalkamines abouti à des films durs, mais leur réactivité hors norme et leur faible résistance à l'eau et aux solvants constituent des obstacles majeurs à leur utilisation. Seule la résine NC-514 apparaît comme une alternative potentielle au DGEBA : dureté grâce à ses noyaux aromatiques, réactivité approchant celle du

DGEBA grâce à ses oxiranes terminaux. Elle présente néanmoins quelques défauts, comme une coloration importante, et une résistance moyenne à l'eau et aux solvants. Comme aucun durcisseur biosourcé n'est apparu comme une alternative possible, le choix s'est reporté sur le dicyandiamide (DICY), actuellement utilisé par Ferro : il combine dureté, stabilité à température ambiante, réactivité à haute température, et ne s'utilise qu'en petite quantité. En parallèle, l'intégration du PHB dans les encres formulées n'a pas conduit aux résultats escomptés : fragilisation des dépôts à cause de sa forte cristallinité, et augmentation de la viscosité compromettant l'application des encres en raison de sa faible densité.

Une encre intéressante à base de NC-514 et de DICY fut formulée : elle allie stabilité, dureté, bel aspect de surface pour un taux de biosourcé proche des 92%, mais reste sensible à l'eau et aux solvants. On retiendra également le besoin d'une stœchiométrie en faveur du DICY, car proche des 200°C, la cyclisation de ce dernier est mineure face à son alkylation avec le NC-514. Les tests préliminaires présagent la compatibilité de l'encre avec les procédés d'Arc (cycle de cuisson, application par sérigraphie), ce que les futurs essais à l'échelle préindustrielle menés par Ferro se chargeront de valider.

Outre le travail de formulation, ce projet de maîtrise se veut révélateur d'une tendance écologique du marché, comme l'atteste la multiplication des industriels proposant une gamme toujours plus diversifiée de produits biosourcés. Ainsi le programme BioHub, supporté entre autres par Roquette et Arkema, s'annonce comme porteur pour le marché des ressources renouvelables, avec des produits comme l'isosorbide époxydée ou l'acide succinique. Actuellement, la tendance est aux dérivés d'huiles végétales et aux produits biodégradables, deux voies peu adaptées aux besoins du projet, mais comme le prouve le cardanol époxydé, les polyols fonctionnalisés constituent une voie alternative méritant une attention sur le long terme.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Radetzki, "Politics—not OPEC interventions—explain oil's extraordinary price history," *Energy Policy*, vol. 46, pp. 382–385, Jul. 2012.
- [2] Institut National de Recherche et de Sécurité, "Fiche toxicologique 279 - Bisphénol A," INRS, 2010.
- [3] F. and D. A. FDA, "Public Health Focus - Bisphenol A (BPA): Use in Food Contact Application," 2013. [Online]. Available: <http://www.fda.gov/NewsEvents/PublicHealthFocus/ucm064437.htm>. [Accessed: 23-Aug-2013].
- [4] *LOI n° 2012-1442 du 24 décembre 2012 visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol A*. 2012.
- [5] Y. Krozer, "Cost and benefit of renewable energy in the European Union," *Renewable Energy*, vol. 50, pp. 68–73, Feb. 2013.
- [6] A. de Coquereaumont, *Techniques d'impression à coût modéré*, Inades-Formation Abidjan. Gret ; ACCT ; AFVP, 1986.
- [7] J.-C. Berthier, *Polyuréthanes PUR*, Ed. Techniques Ingénieur. 2009.
- [8] D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Raju, "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 3, pp. 352–418, Mar. 2007.
- [9] Institut National de Recherche et de Sécurité, "Fiche toxicologique 46 - Diisocyanate de toluène," INRS, 2006.
- [10] Institut National de Recherche et de Sécurité, "Fiche toxicologique 129 - 4,4'-diisocyanate de diphénylméthane," INRS, 2009.
- [11] J. Haveren, E. A. Oostveen, F. Micciché, B. A. J. Noordover, C. E. Koning, R. A. T. M. Benthem, A. E. Frissen, and J. G. J. Weijnen, "Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 4, no. 2, pp. 177–186, 2007.
- [12] R. H. Kienle, "Alkyd Resins.," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 41, no. 4, pp. 726–729, 1949.
- [13] M. Lazzari and O. Chiantore, "Drying and oxidative degradation of linseed oil," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, no. 2, pp. 303–313, 1999.
- [14] H. Pelletier, "Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis UV," Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005.
- [15] R. van Gorkum and E. Bouwman, "The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17–18, pp. 1709–1728, 2005.

- [16] S. M. Meneghetti, R. F. de Souza, A. L. Monteiro, and M. O. de Souza, "Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil," *Progress in organic coatings*, vol. 33, no. 3, pp. 219–224, 1998.
- [17] J. Malléol, J. Lemaire, and J.-L. Gardette, "Drier influence on the curing of linseed oil," *Progress in Organic Coatings*, vol. 39, no. 2–4, pp. 107–113, 2000.
- [18] Z. O. Oyman, W. Ming, F. Micciché, E. Oostveen, J. van Haveren, and R. van der Linde, "A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings," *Polymer*, vol. 45, no. 22, pp. 7431–7436, 2004.
- [19] P. Bardonnet, *Resines Epoxydes - Composants et propriétés*. Ed. Techniques Ingénieur, 1992.
- [20] S. Caillol, *Résines époxy biosourcées*, Ed. Techniques Ingénieur. 2011.
- [21] E. Richaud and J. VERDU, *Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation*. Ed. Techniques Ingénieur, 2011.
- [22] N. Grassie, M. I. Guy, and N. H. Tennent, "Degradation of epoxy polymers: 2—Mechanism of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 13, no. 1, pp. 11–20, 1985.
- [23] Institut National de Recherche et de Sécurité, "Evaluer l'exposition des salariés lors de la mise en oeuvre de résines epoxides," INRS, TF190, 2011.
- [24] J.-P. Pascault and R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers*. John Wiley & Sons, 2009.
- [25] M. G. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, "Applications of FTIR on Epoxy Resins□ Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake," *Infrared Spectroscopy- Materials Science, Engineering and Technology*, 2012.
- [26] M. D. Soucek, O. L. Abu-Shanab, C. D. Anderson, and S. Wu, "Kinetic modeling of the crosslinking reaction of cycloaliphatic epoxides with carboxyl functionalized acrylic resins: Hammett treatment of cycloaliphatic epoxides," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 199, no. 6, pp. 1035–1042, 1998.
- [27] C. LINZ, *Technologies de fabrication des composites à matrice organique et fibres continues - Résines*. Mines Douai, 2003.
- [28] L. Xu and J. R. Schlup, "Etherification versus amine addition during epoxy resin/amine cure: An in situ study using near-infrared spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, no. 5, pp. 895–901, 1998.
- [29] I. E. Dell'Erba and R. J. J. Williams, "Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine," *Polymer Engineering & Science*, vol. 46, no. 3, pp. 351–359, 2006.
- [30] T. M. H. Nguyen, "Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillissement hydrolytique," Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [31] OECD SIDS, "Cyanoguanidine CAS N°: 461-58-5," OECD SIDS, UNEP PUBLICATIONS, 2003.

- [32] K. Raetzke, M. Q. Shaikh, F. Faupel, and P.-L. M. Noeske, "Shelf stability of reactive adhesive formulations: A case study for dicyandiamide-cured epoxy systems," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, no. 2, pp. 105–110, Mar. 2010.
- [33] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, and X. Gambert, "Curing of dicyandiamide epoxy resins accelerated with substituted ureas," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, no. 12, pp. 2487–2497, 1998.
- [34] M. D. Gilbert, N. S. Schneider, and W. J. MacKnight, "Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction," *Macromolecules*, vol. 24, no. 2, pp. 360–369, 1991.
- [35] T. Güthner and B. Hammer, "Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, no. 8, pp. 1453–1459, 1993.
- [36] S. A. Zahir, *Adv. Org. Coat. Technol*, vol. 4, no. 83, 1983.
- [37] E. Sacher, "Kinetics of epoxy cure: 3. The systems bisphenol-A epoxides/dicy," *Polymer*, vol. 14, no. 3, pp. 91–95, Mar. 1973.
- [38] J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel, and G. George, "The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy," *Polymer*, vol. 45, no. 20, pp. 6799–6811, Sep. 2004.
- [39] X. Pan, P. Sengupta, and D. C. Webster, "High Biobased Content Epoxy–Anhydride Thermosets from Epoxidized Sucrose Esters of Fatty Acids," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 6, pp. 2416–2428, 2011.
- [40] X. Pan, P. Sengupta, and D. C. Webster, "Novel biobased epoxy compounds: epoxidized sucrose esters of fatty acids," *Green Chemistry*, vol. 13, no. 4, p. 965, 2011.
- [41] P. S. Rhodes, "Advances in anhydride epoxy systems," presented at the 23rd International SAMPE Technical Conference, Concord Resort Hotel, Kiamesha Lake, New York, 1991.
- [42] H. Cheminet, "Dossier technique - Le procédé Sol-Gel," Rescoll, société de recherche, 2009.
- [43] F.-X. Perrin, *Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel*, Ed. Techniques Ingénieur. 2007.
- [44] R. A. Sailer and M. D. Soucek, "Oxidizing alkyd ceramers," *Progress in organic coatings*, vol. 33, no. 1, pp. 36–43, 1998.
- [45] P. Audebert and F. Miomandre, *Procédé sol-gel de polymérisation*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [46] G. Teng and M. D. Soucek, "Epoxidized soybean oil-based ceramer coatings," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 77, no. 4, pp. 381–387, 2000.
- [47] G. Teng and M. D. Soucek, "Blown Soybean Oil Ceramer Coatings for Corrosion Protection," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 288, no. 11, pp. 844–851, Nov. 2003.
- [48] C. R. Wold and M. D. Soucek, "Viscoelastic and thermal properties of linseed oil-based ceramer coatings," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, no. 3, pp. 382–392, 2000.

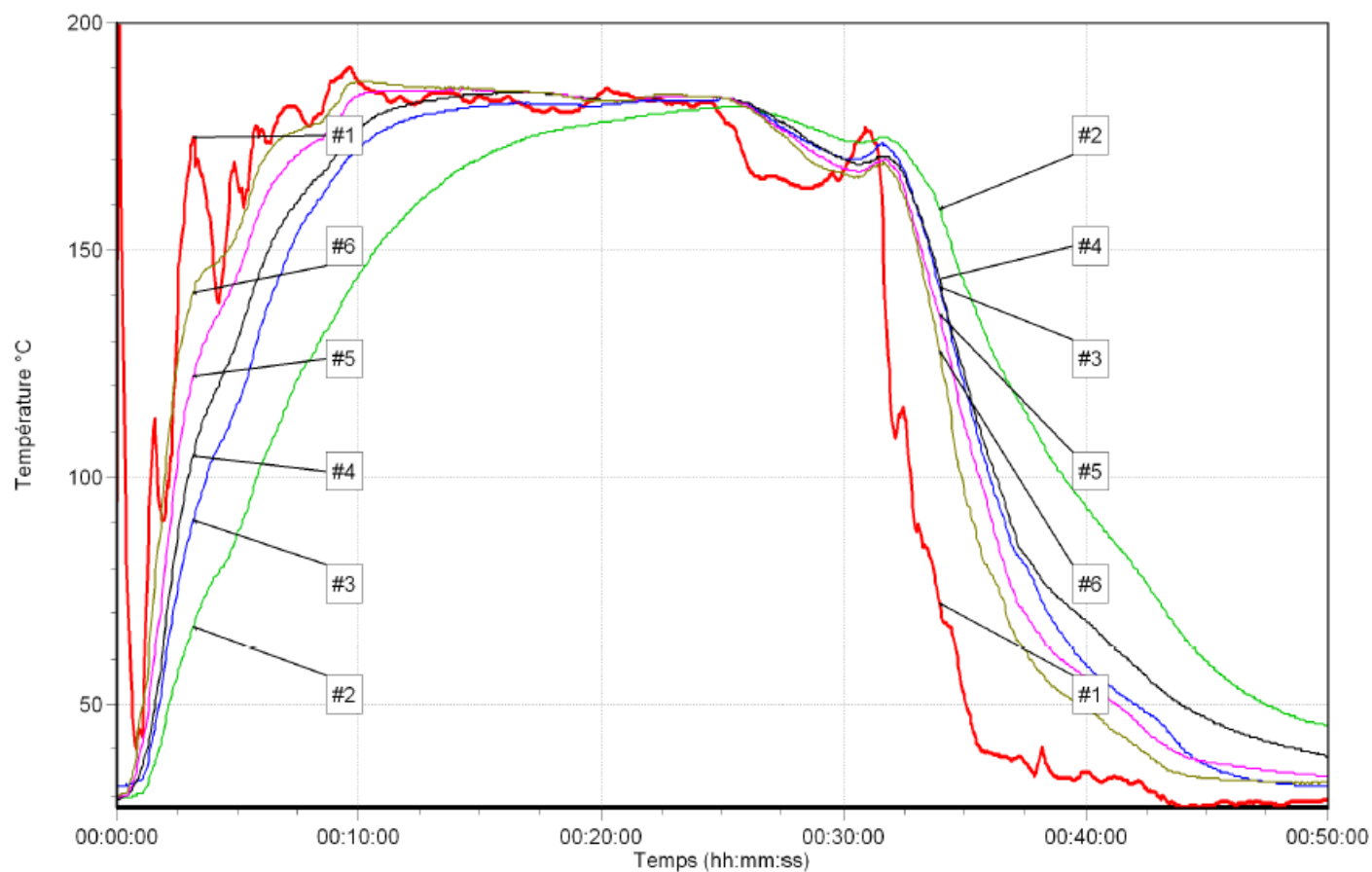
- [49] C. R. Wold, H. Ni, and M. D. Soucek, "Model Reaction Study on the Interaction between the Inorganic and Organic Phases in Drying Oil Based Ceramer Coatings," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 9, pp. 3032–3037, 2001.
- [50] H. Hock and S. Lang, "Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über Peroxyde von Benzol-Derivaten," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 77, no. 3–4, pp. 257–264, 1944.
- [51] D. A. Glassner, M. K. Jain, and R. Datta, "Process for the fermentative production of acetone, butanol and ethanol," 50631561991.
- [52] Y. Zhao, N. Yan, and M. W. Feng, "Biobased Phenol Formaldehyde Resins Derived from Beetle-Infested Pine Barks—Structure and Composition," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 91–101, 2013.
- [53] F. D. Gunstone, "Vegetable oils," *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 2005.
- [54] D01 Committee, "Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids," ASTM International, 2010.
- [55] L. Fertier, H. Koleilat, M. Stemmelen, O. Giani, C. Joly-Duhamel, V. Lapinte, and J.-J. Robin, "The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 6, pp. 932–962, 2013.
- [56] S. Z. Erhan and M. O. Bagby, "Polymerization of vegetable oils and their uses in printing inks," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 71, no. 11, pp. 1223–1226, 1994.
- [57] Végébon, "Pourquoi consommer de l'huile de palme ? 1/2," <http://vegebon.wordpress.com/>, 2011. .
- [58] Z. Petrovic, "Polyurethanes from Vegetable Oils," *Polymer Reviews*, vol. 48, no. 1, pp. 109–155, 2008.
- [59] W. Riemenschneider and H. M. Bolt, "Esters, Organic," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [60] Haveren J. van, Oostveen E. A., Micciché F., and Weijnen J. G. J., "How Biobased Products Contribute to the Establishment of Sustainable, Phthalate Free, Plasticizers and Coatings," in *Feedstocks for the Future*, vol. 921, 0 vols., American Chemical Society, 2006, pp. 99–115.
- [61] F. Seniha Güner, Y. Yağcı, and A. Tuncer Erciyes, "Polymers from triglyceride oils," *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no. 7, pp. 633–670, 2006.
- [62] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, no. 11, p. 1788, 2007.
- [63] Z. S. Petrović, A. Zlatanić, C. C. Lava, and S. Sinadinović-Fišer, "Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids — kinetics and side reactions," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 104, no. 5, pp. 293–299, 2002.
- [64] S. Ahmad, S. M. Ashraf, E. Sharmin, F. Zafar, and A. Hasnat, "Studies on ambient cured polyurethane modified epoxy coatings synthesized from a sustainable resource," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 45, no. 1–2, pp. 83–88, 2002.

- [65] A. Kaushik and P. Singh, "Castor oil/trimethylol propane-based polyurethane reactions: Modeling in a batch reactor," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, no. S2, pp. E51–E60, 2012.
- [66] B. Tamami, S. Sohn, and G. L. Wilkes, "Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, no. 2, pp. 883–891, 2004.
- [67] P. G. Parzuchowski, M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, and G. Rokicki, "Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 3, pp. 2904–2914, 2006.
- [68] R. Raghavachar, G. Sarnecki, J. Baghdachi, and J. Massingill, "Cationic, thermally cured coatings using epoxidized soybean oil," *Journal of Coatings Technology*, vol. 72, no. 909, pp. 125–133, 2000.
- [69] R. L. Shogren, Z. Petrovic, Z. Liu, and S. Z. Erhan, "Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 12, no. 3, pp. 173–178, 2004.
- [70] "La filière amidon." [Online]. Available: <http://www.passioncereales.fr/dossier-thematique/la-fili%C3%A8re-amidon>. [Accessed: 25-Sep-2013].
- [71] J. C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, and V. Cádiz, "Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no. 1, pp. 46–58, 2011.
- [72] D. Metrey, "Non-Formaldehyde Biobased Phenolic Resins," 2012. [Online]. Available: http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/9666/report/0. [Accessed: 23-Aug-2013].
- [73] H. Yeganeh and M. A. Shamekhi, "Novel polyurethane insulating coatings based on polyhydroxyl compounds, derived from glycolysed PET and castor oil," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 3, pp. 1222–1233, 2006.
- [74] M. Chrysanthos, J. Galy, and J.-P. Pascault, "Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether," *Polymer*, vol. 52, no. 16, pp. 3611–3620, 2011.
- [75] X. Feng, A. J. East, W. B. Hammond, Y. Zhang, and M. Jaffe, "Overview of advances in sugar-based polymers," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 22, no. 1, pp. 139–150, 2011.
- [76] G. Busto, P. Saini, X. Feng, W. B. Hammond, A. J. East, and M. Jaffe, "Controlling water uptake of sugar based epoxy resins," in *Bioengineering Conference (NEBEC), 2011 IEEE 37th Annual Northeast*, 2011, pp. 1–2.
- [77] M. Chrysanthos, "Novel biobased epoxy networks derived from renewable resources: Structure-property relationships," INSA de Lyon, 2012.
- [78] M. Shibata, S. Yoshihara, M. Yashiro, and Y. Ohno, "Thermal and mechanical properties of sorbitol-based epoxy resin cured with quercetin and the biocomposites with wood flour," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 5, pp. 2753–2758, 2013.
- [79] J.-C. Jannel, *Polyesters insaturés UP*, Ed. Techniques Ingénieur. 1992.

- [80] Institut National de Recherche et de Sécurité, “Fiche toxicologique 2 - Styène,” INRS, 2012.
- [81] J. Soulestin, “Les matériaux polymères issus de ressources renouvelables,” Mines de Douai, 2009.
- [82] N. Jarroux, *Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications*, Ed. Techniques Ingénieur. 2008.
- [83] E. A. Dawes, “Polyhydroxybutyrate: an intriguing biopolymer,” *Bioscience reports*, vol. 8, no. 6, pp. 537–547, 1988.
- [84] G. Castelan, *Polymères biodégradables*, Ed. Techniques Ingénieur. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- [85] G. A. Busch, P. J. Corrigan, E. P. Granberg, J. K. Howie, C. J. Kenneally, R. G. Schafermeyer, and J. E. Trout, “Process for synthesis of polyol fatty acid polyesters,” US6121440 A19-Sep-2000.
- [86] M. El Fray, J. Skrobot, D. Bolikal, and J. Kohn, “Synthesis and characterization of telechelic macromers containing fatty acid derivatives,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 72, no. 11, pp. 781–790, 2012.
- [87] P. P. Meyer, N. Techaphattana, S. Manundawee, S. Sangkeaw, W. Junlakan, and C. Tongurai, “Epoxidation of soybean oil and jatropha oil,” *Thammasat International Journal of Science Technology*, vol. 13, pp. 1–5, 2008.
- [88] C. Wang and S. Erhan, “Studies of thermal polymerization of vegetable oils with a differential scanning calorimeter,” *J Am Oil Chem Soc*, vol. 76, no. 10, pp. 1211–1216, 1999.
- [89] V. M. Mello, G. V. Oliveira, J. M. G. Mandarino, M. C. Carrão-Panizzi, and P. A. Z. Suarez, “New metal catalysts active for thermal polymerization of vegetable oils,” *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 56–60, May 2013.
- [90] M. D. Soucek, T. Khattab, and J. Wu, “Review of autoxidation and driers,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 73, no. 4, pp. 435–454, Apr. 2012.
- [91] M. A. de Luca, M. Martinelli, M. M. Jacobi, P. L. Becker, and M. F. Ferrão, “Cramer coatings from castor oil or epoxidized castor oil and tetraethoxysilane,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 83, no. 2, pp. 147–151, 2006.
- [92] G. Teng, J. R. Wegner, G. J. Hurtt, and M. D. Soucek, “Novel inorganic/organic hybrid materials based on blown soybean oil with sol–gel precursors,” *Progress in organic coatings*, vol. 42, no. 1, pp. 29–37, 2001.
- [93] CRC, “CHAPTER 8 - Infrared Spectrophotometry.” CRC Press, 2003.
- [94] F. I. Altuna, L. H. Espósito, R. A. Ruseckaite, and P. M. Stefani, “Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, no. 2, pp. 789–798, Apr. 2011.
- [95] C. K. Schoff, “Organic coatings: the paradoxical materials,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 52, no. 1, pp. 21–27, Jan. 2005.

ANNEXES

Annexe 1 : Exemple d'un cycle de cuisson chez Arc



Ce cycle de cuisson monte à 180°C et dure 45 minutes.

Les 6 courbes représentent 6 sondes de température réparties sur le verre. Leur position dépend du verre testé.

Annexe 2: Mode opératoire du test scléromètre chez Arc

Matériel utilisé : Scléromètre TQC SP0010

Descriptif de l'appareil

L'appareil dispose de trois ressorts interchangeables de force différente réglable sur une échelle (gravée sur fond bleu) grâce à un système de tension permettant de couvrir trois gammes:

___ de 0 – 300 Gr : ressort sans couleur (précision à 10 g près)

___ de 0 – 1000 Gr : ressort avec une couleur bleue (précision à 50 g près)

___ de 0 – 3000 Gr : ressort avec une couleur rouge (précision à 150 g près)

Correspondance avec force en Newton (N):

___ de 0 – 300 Gr : de 0 – 3 N

___ de 0 – 1000 Gr : de 0 -10 N

___ de 0 – 3000 Gr : de 0 – 30 N

Ces couleurs sont gravées sur le stylet au niveau des échelles.

L'appareil est équipé d'une pointe en carbure de tungstène de diamètre 1 mm

Mesures réalisées

On cherche à déterminer rapidement la résistance mécanique des revêtements.

On mesure la force nécessaire pour effectuer une rayure ou une éraflure.

Produits ou matériaux concernés

Les tests par Scléromètre se font sur des revêtements appliqués sur des supports sensibles ou sujets à la rayure ; par ex revêtement organique (peinture, plastiques, laques) revêtement PTFE, revêtement de surface anti-rayure.

Conditions d'utilisation

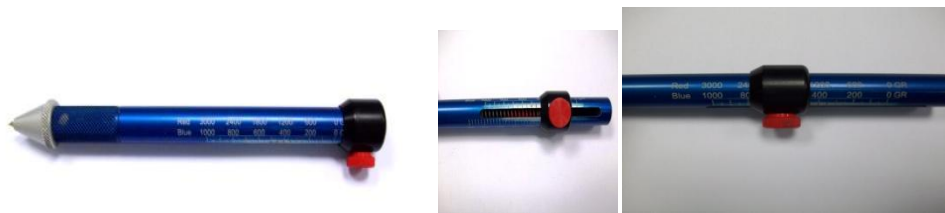
Avant d'effectuer l'analyse : Porter des lunettes de protection. Ce test ne peut pas être effectué sur l'ensemble des supports, une certaine planéité étant nécessaire.

Préparation

1. Mettre en place l'échantillon
2. Bloquer l'échantillon à tester manuellement
3. La surface doit être parfaitement perpendiculaire par rapport au mouvement d'aller de l'axe du stylet.

Méthode utilisée pour régler la pression exercée

Pour régler la valeur de la pression : dévisser la vis rouge, la déplacer à la valeur désirée et la bloquer



Au-delà de la tension maximale d'un ressort, il faut changer celui-ci: dévisser la vis rouge pour détendre le ressort puis dévisser la tête, enlever le ressort inséré pour introduire un autre ressort, ensuite revisser la tête et la vis rouge, en commençant par la valeur la plus basse.



Utilisation du stylet

1. La mine exerce une pression déterminée et constante sur le revêtement afin de l'érafler
2. On exécute 5 traits identiques
3. On note si l'éraflure permet ou non de passer à travers le revêtement
4. Cette notation est différenciée par différentes dégradations (RAS – décor entamé – passe au travers)
5. On augmente la pression jusqu'à passer au travers
6. La pression peut être changée en utilisant la vis de réglage ou le ressort

7. On considère correct (aucune dégradation) quand celle-ci est inférieure à 3 rayures sur 5 traits effectués
8. On augmente alors la valeur de la pression
9. On considère incorrect quand celle-ci est supérieure ou égale à 3 rayures sur 5 traits effectués.
10. On note la dernière valeur de pression (en Newton) pour laquelle le revêtement n'est pas traversé ou éraflé par le stylet.

Fin de l'utilisation du Scléromètre : Détendre le ressort en dévissant la vis et ranger le stylet dans la boîte correspondante.

Résolutions de l'appareil :

Incertitude des mesures

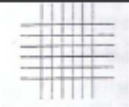
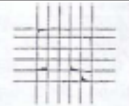


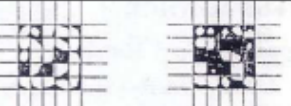
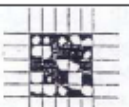
___ de 0 – 3 N : +/- 0.1 N

___ de 0 – 10 N : +/- 0.5 N

___ de 0 – 30 N : +/- 1.5 N

Annexe 3: Mode opératoire du test quadrillage chez Arc

Les propriétés adhésives des matériaux revêtus par un vernis sont évaluées à l'aide d'un cutter de quadrillage *Elcometer 107*. Ce test, qui fournit une appréciation qui peut être à la fois quantitative et qualitative de l'adhérence, consiste à rayer la surface du substrat à l'aide d'un cutter à six dents distantes d'un millimètre, fixé sur une poignée, de manière à tracer un quadrillage de 25 carrés de 1 mm². On lui applique ensuite un morceau d'adhésif normalisé (scotch 3M) que l'on retire au bout de 90 ± 30 secondes. L'inspection de la surface quadrillée après retrait de l'adhésif permet de classer les propriétés adhésives du substrat en fonction de la quantité de revêtement arraché (tableau 1). Les essais sont réalisés dans le respect de la norme *ASTM D 3359-02 « Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test »*.

Classification Norme	%age de surface arrachée	Aspect du quadrillage
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 – 35%	
1B	35 – 65%	
OB	> 65%	

Classification des propriétés adhésives du revêtement

Annexe 4: Mode opératoire du test d'immersion accélérée chez Arc

1. Test accéléré réalisé selon la norme EN 12875-4, « Mechanical Dishwashing Resistance of Ustensils-Part 4 : Rapid Test for Ceramic Domestic Articles », concernant la conformité d'articles des arts de la table pour un usage ménager.

Ce test est utilisé pour comparer et prédire la tenue au lave-vaisselle ménager des articles mais ne permet pas de définir le nombre de cycles lave-vaisselle auxquels les articles résisteront. Le principe de ce test accéléré est d'immerger des articles neufs dans une solution basique (pH = 12.5) contenant un détergent alcalin spécifique de lave-vaisselle (IEC 436, amendement 3) à 0.3% en masse dans de l'eau distillée, à une température de 75°C, sous agitation, pendant 32 heures.

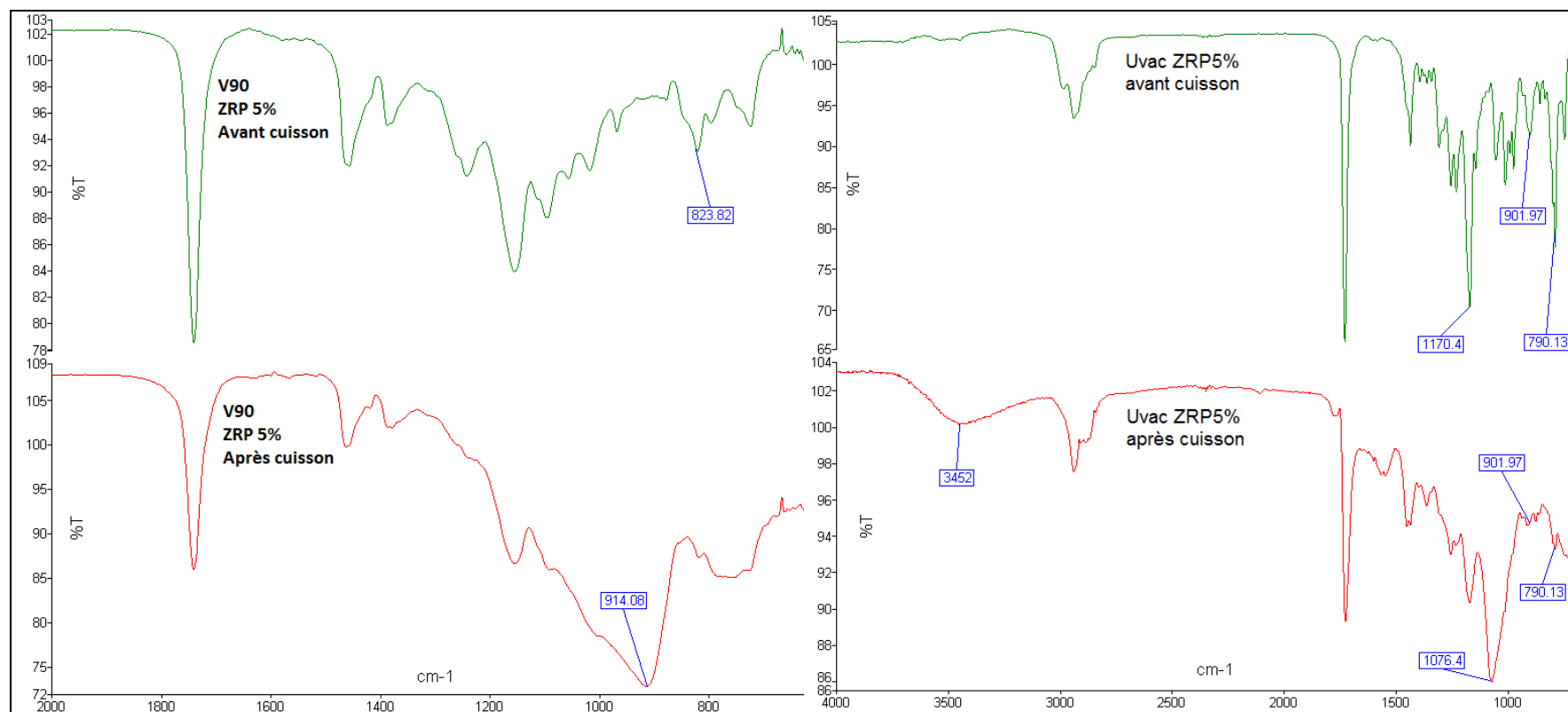
2. Test accéléré réalisé selon la norme EN 12875-5, « Mechanical Dishwashing Resistance of Ustensils-Part 5 : Rapid Test for Ceramic Catering Articles », concernant la conformité d'articles des arts de la table pour un usage en restauration.

Ce test est utilisé pour comparer et prédire la tenue au lave-vaisselle industriel des articles mais ne permet pas de définir le nombre de cycles lave-vaisselle auxquels les articles résisteront. Le principe de ce test accéléré est d'immerger des articles neufs dans une solution basique (pH = 12.5) contenant un détergent alcalin spécifique (15% hydroxyde de sodium, 16% acide nitrilotriacétique, 69% eau distillée), à une température de 75°C, sous agitation, pendant 16 heures.

Annexe 5 : Sélection des systèmes étudiés

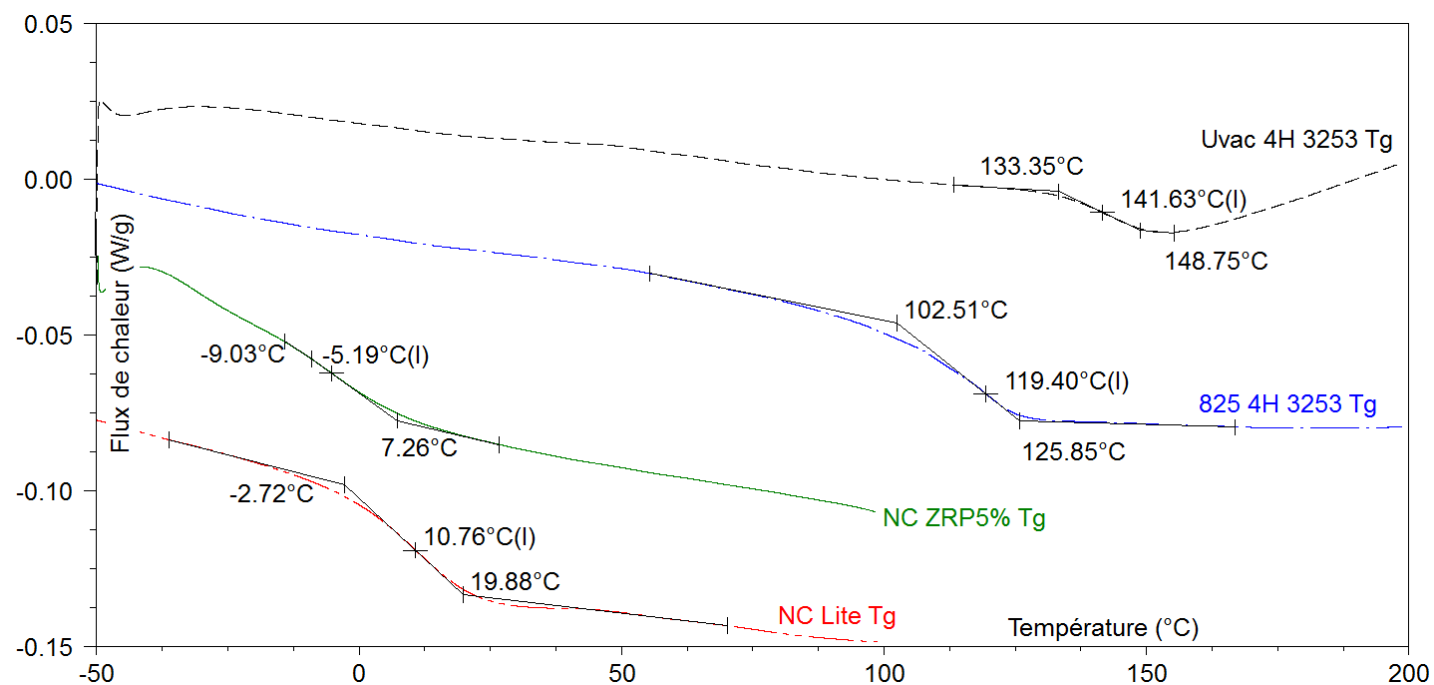
Résine	Précurseur(s) impliqué(s)	Critères						Verdict
		Performances	Disponibilité	Compatibilité sérigraphie	Toxicité	Prix	Transformation requise	
Polyuréthane	Polyol et isocyanate	OK	Trop peu représentés	Trop réactif	Isocyanate	Moyen	OK	N
	Polyol et ammonium quaternaire halogéné	OK	Non disponible	Nécessite pression	OK	Montage	OK	N
Film siccatif	Huile végétale	Flexible	OK	OK	Carboxylate	OK	OK	O
	Sefose	Flexible	OK	OK	Carboxylate	OK	OK	O
Résine alkyde	Résine standard et complexe fer/acide ascorbique	OK	Non disponible	Solvants	Solvants	?	Non réalisable	N
	Résine biosourcée et carboxylate métallique	OK	Non disponible	Solvants	Carboxylate et solvants	OK	Non réalisable	N
	Résine biosourcée et complexe fer/acide ascorbique	OK	Non disponible	Solvants	Solvants	?	Non réalisable	N
Protéine	Caseine, gluten, protéine de soja	Hydrophile	OK	Solide	OK	Moyen	OK	N
Epoxy	Huile végétale	Flexible	OK	OK	OK	OK	OK	O
	Polyol	Hydrophile	En développement	OK	OK	?	OK	O
	Sol-gel avec polyol et huiles végétales	OK	OK	Trop réactif	Solvant	Précurseurs alcoxydes	OK	O
Polyester (charge)	PLA	Hydrophile	OK	Solide	OK	OK	OK	N
	PBS	Hydrophile	En développement	Solide	OK	?	OK	N
	PHB	Biodégradable	OK	OK	OK	Élevé	OK	O
Polysaccharide	Amidon, cellulose	Hydrophile	OK	Solide	OK	OK	OK	N
Polysaccharide (charge)	Chitine ou chitosan	Hydrophile	OK	OK	OK	?	OK	N

Annexe 6 : Spectres FTIR, V90/ZRP5% (gauche) et Uvac/ZRP5% (droite) avant et après cuisson

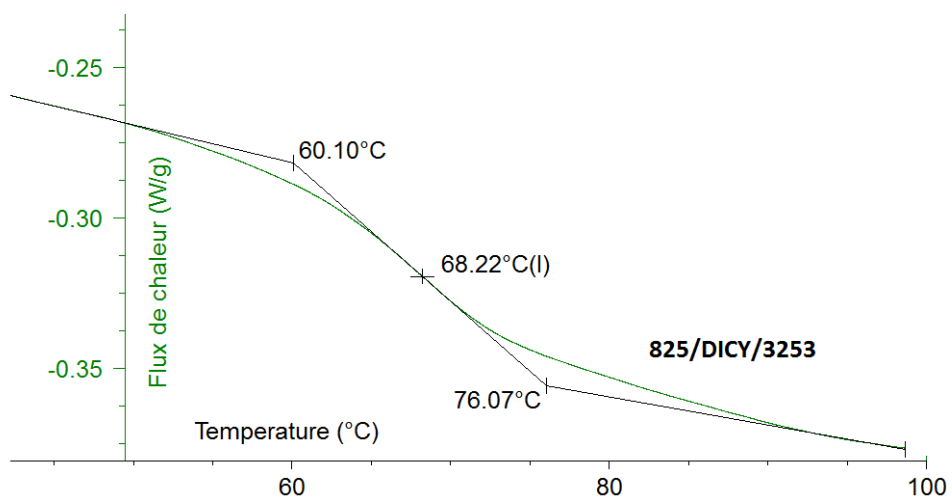


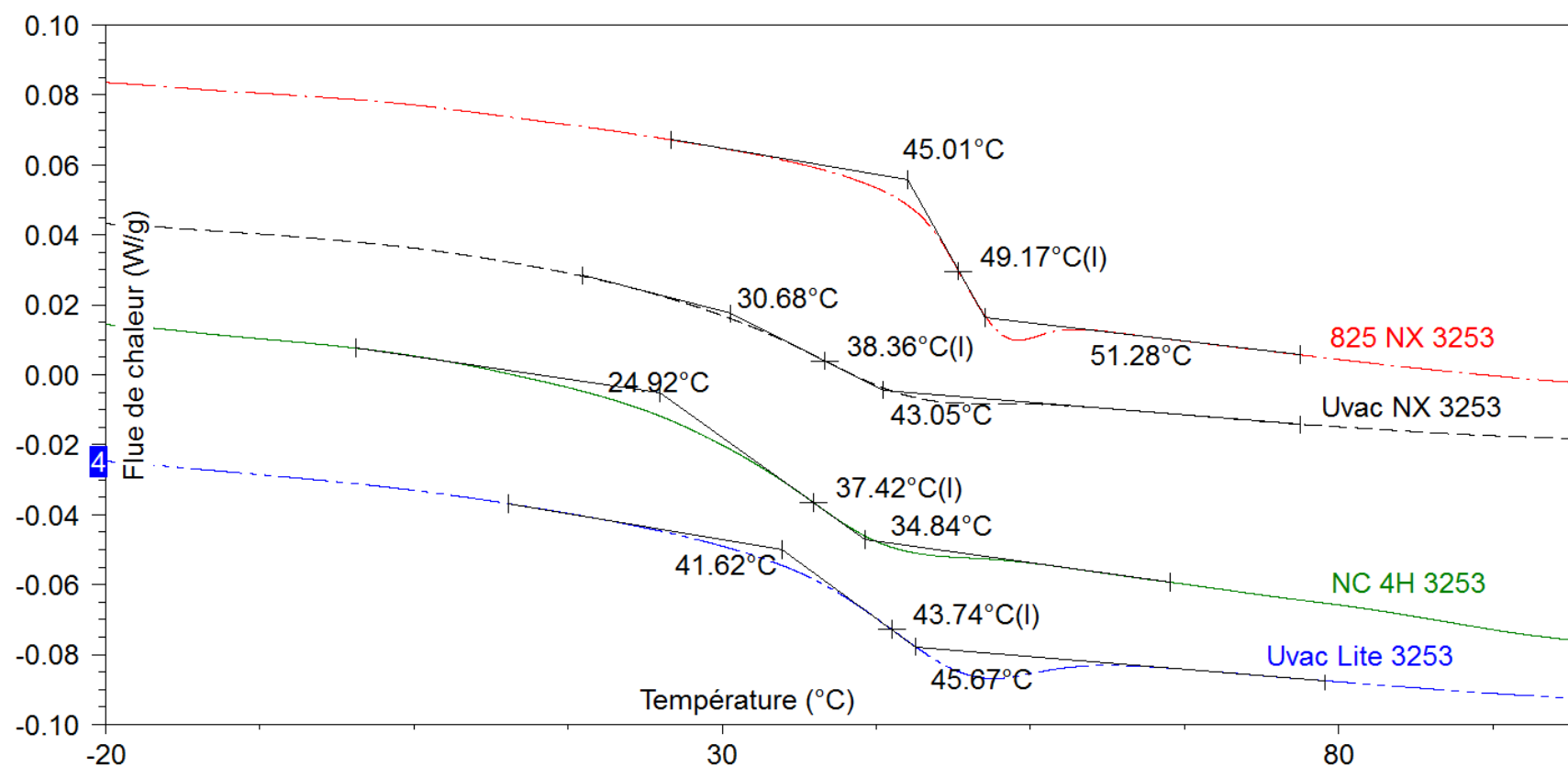
Pour les deux spectres, un pic très large fait son apparition entre 1100 et 900 cm⁻¹, et manifeste des liaisons alcoxydes/époxy. Pour Uvacure/ZRP5%, la polymérisation s'accompagne également de l'apparition du pic des hydroxyles à 3452 cm⁻¹, et témoigne de l'hydrolyse du propoxide de zirconium.

Annexe 7 : Température de transition vitreuse de quelques formulations

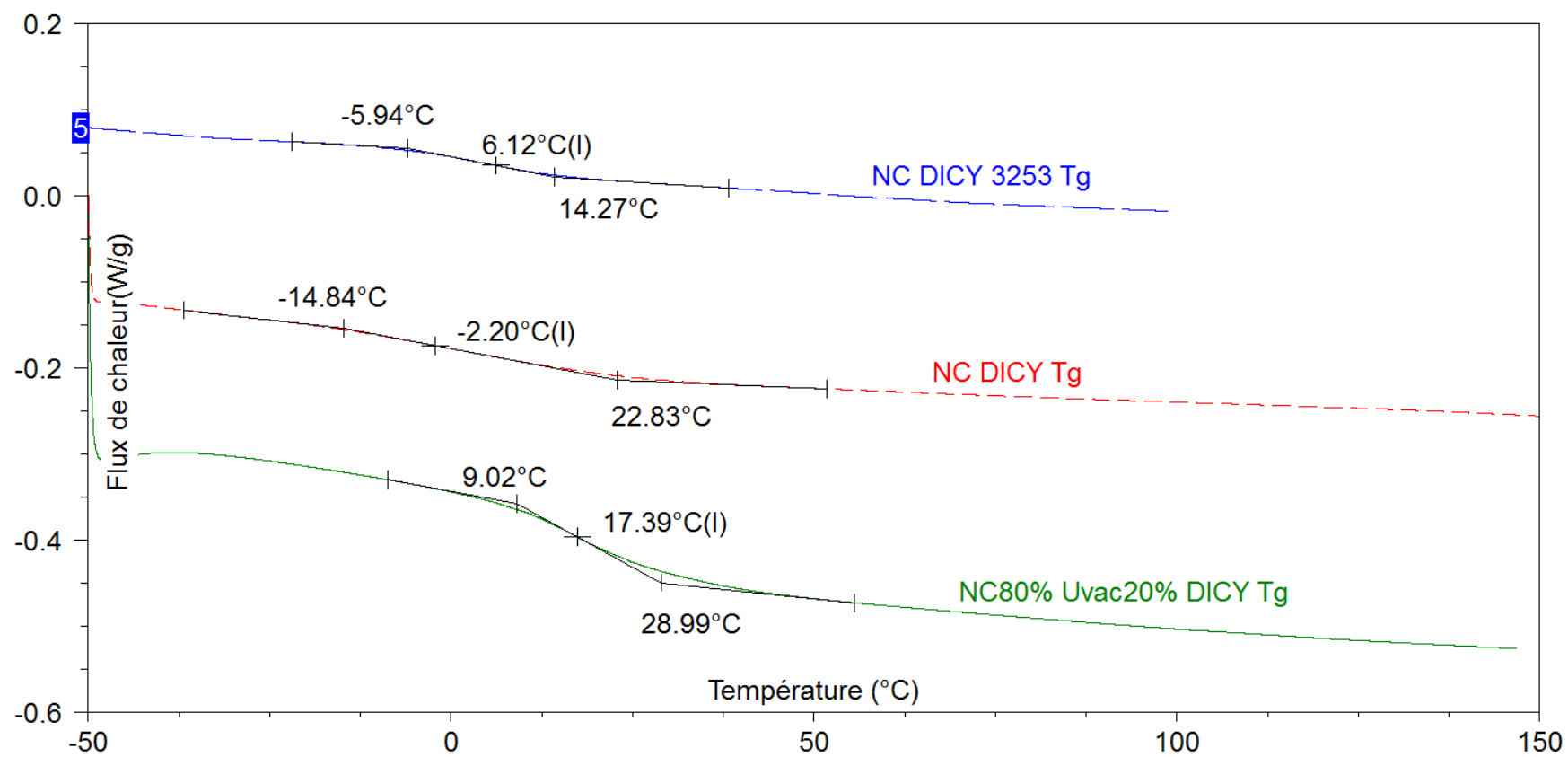


Tg de quelques formulations effectuées

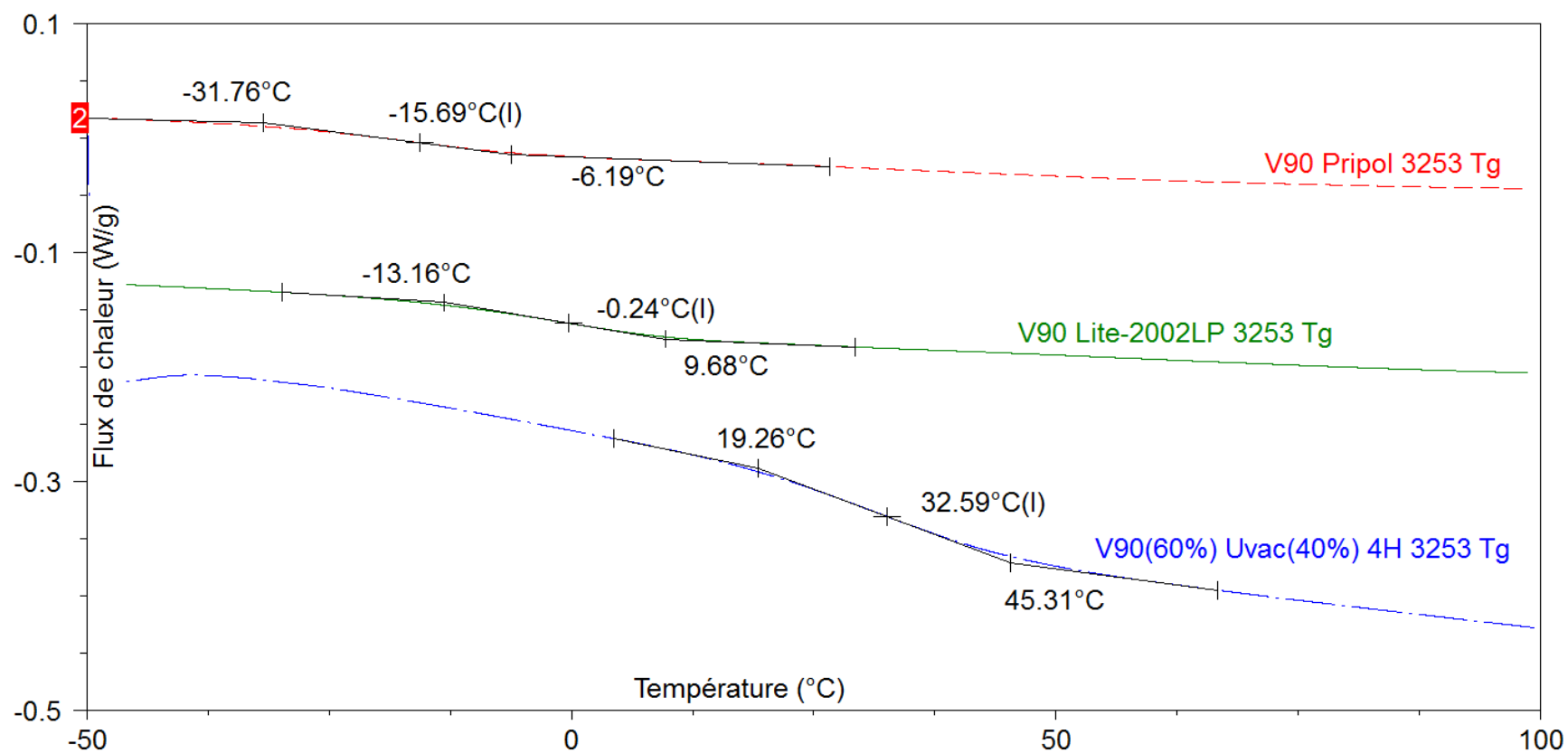




Tg de quelques formulations effectuées

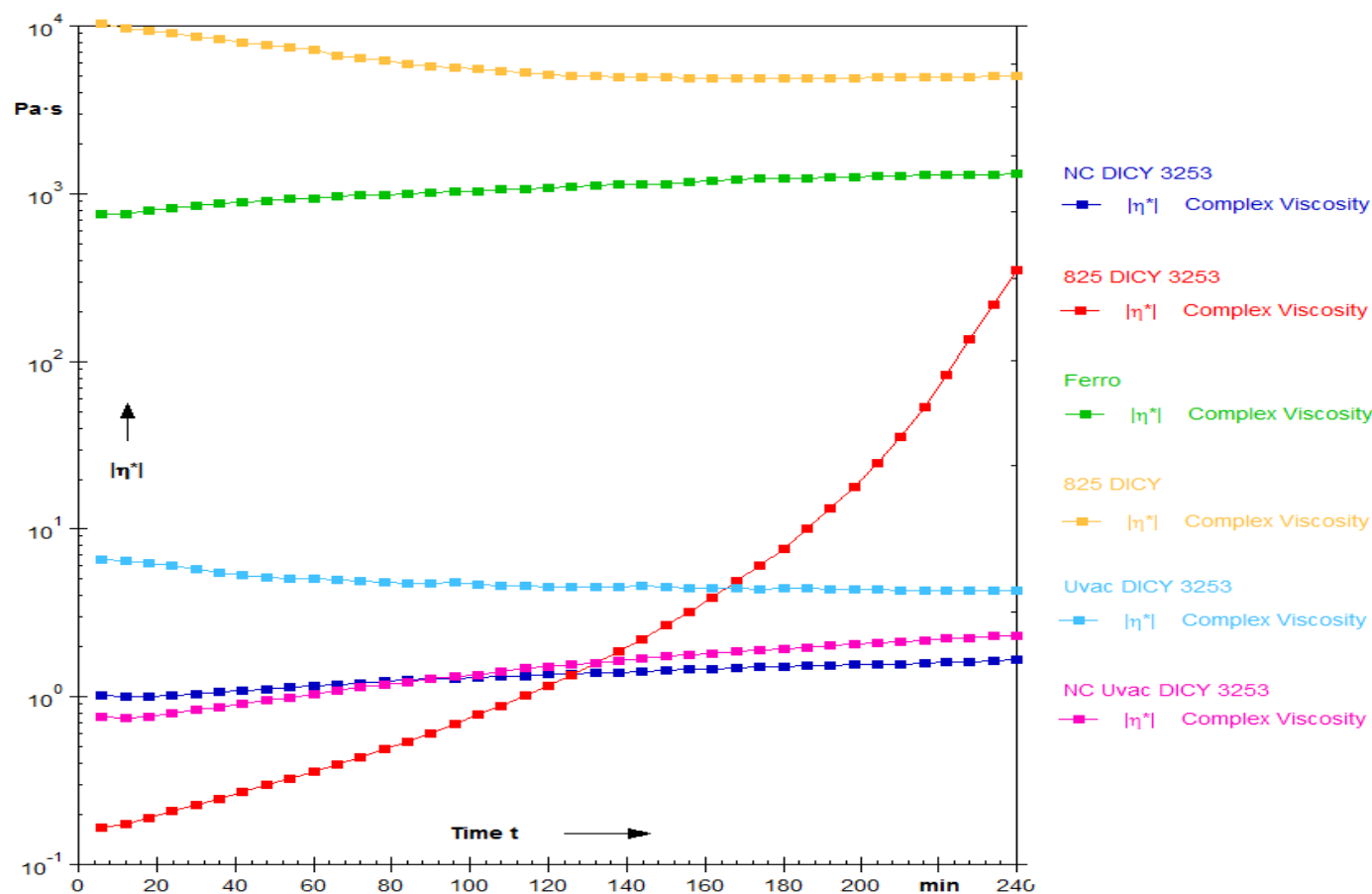


Tg des formulations à base de NC et de DICY



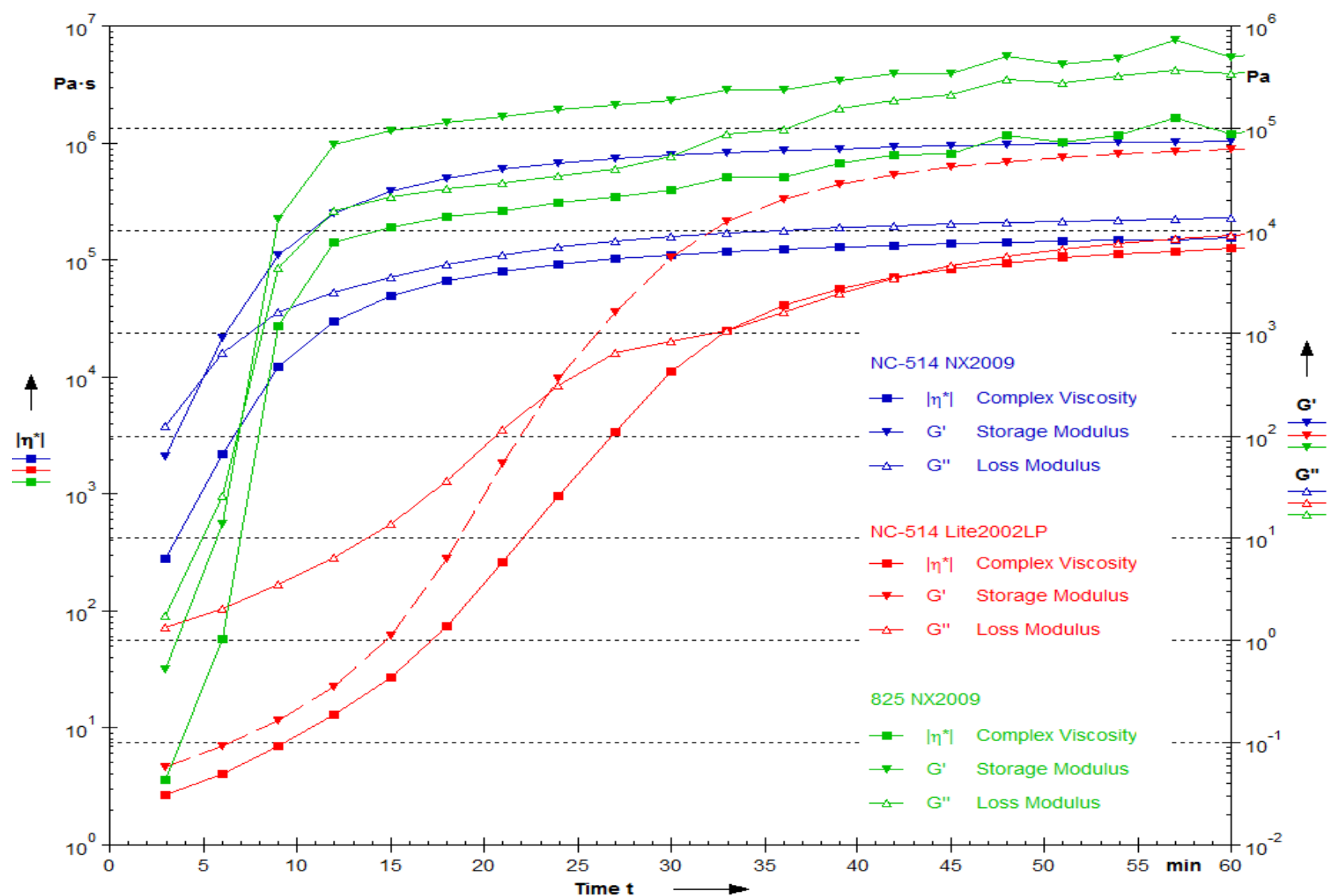
Tg des formulations à base de V90

Annexe 8 : Évolution de la viscosité complexe de différentes formulations à base de DICY, 4h à 70°C

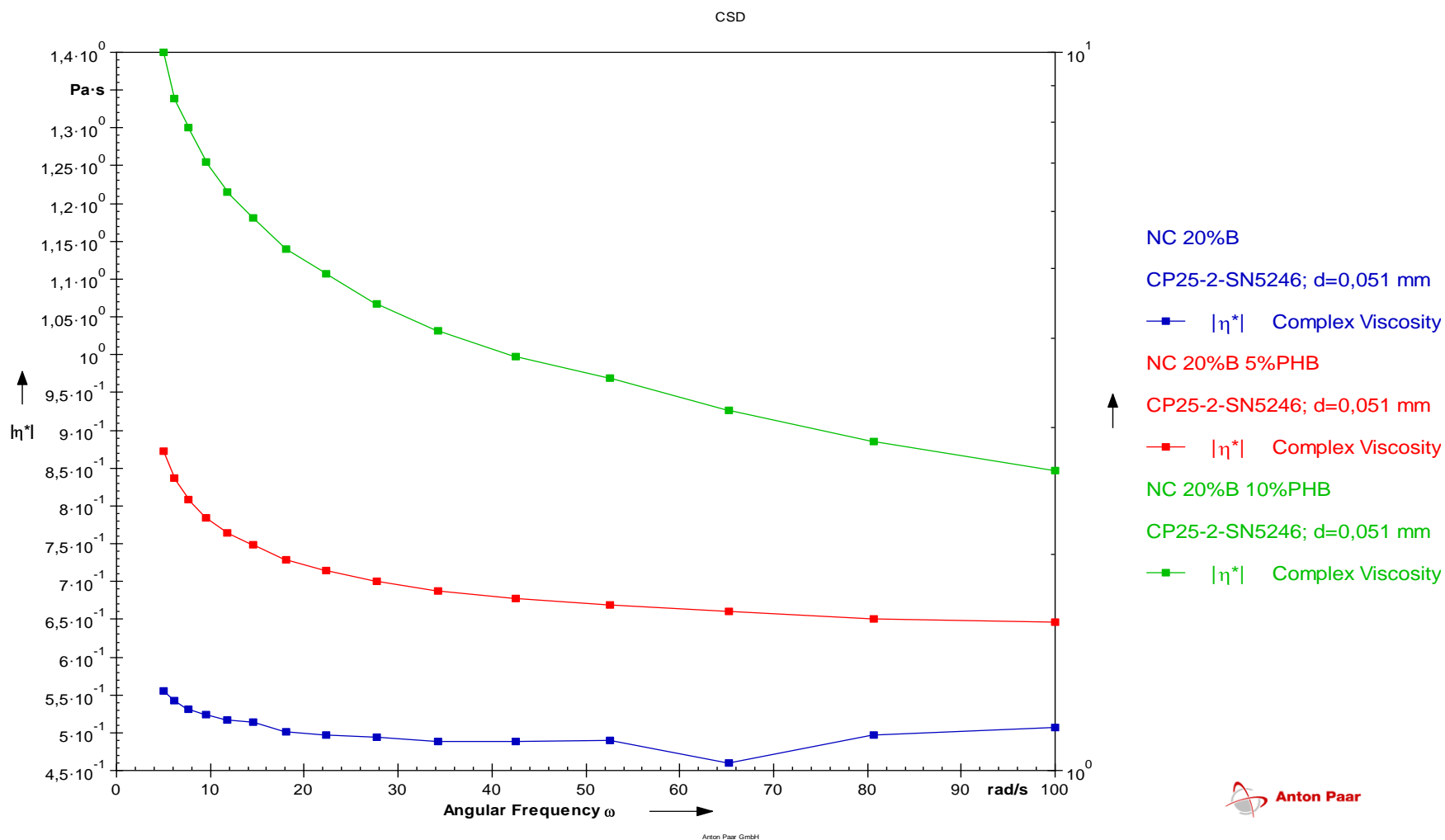


La valeur absolue de la viscosité a ici peu d'importance, et la comparaison entre formulation n'est pas possible car les tests ont été réalisés avec des géométries différentes. Seule l'augmentation de la viscosité, témoignant du gel des formulations, est ici exploitable.

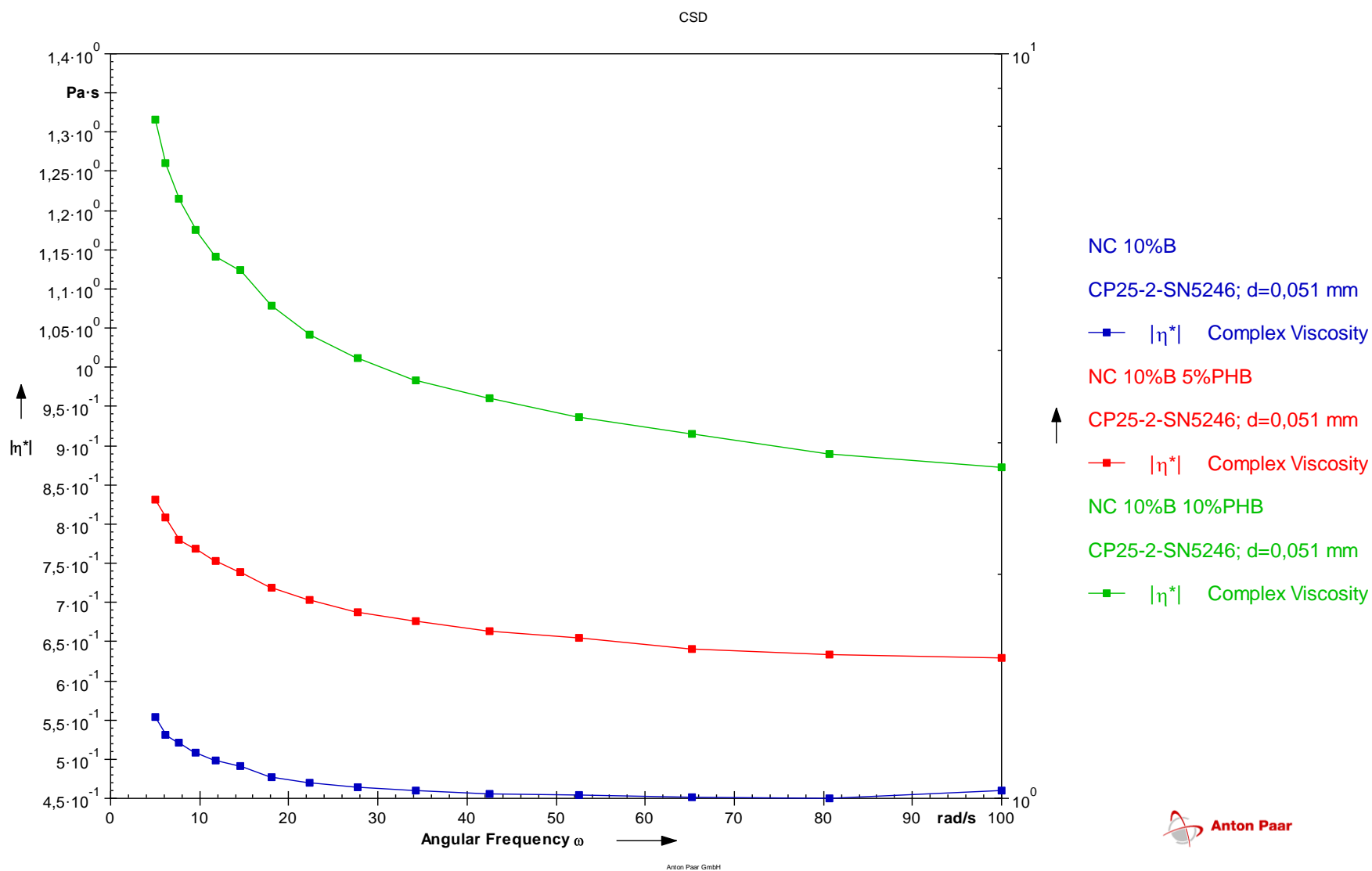
Annexe 9 : Réactivité des durcisseurs NX-2009 et Lite2002LP



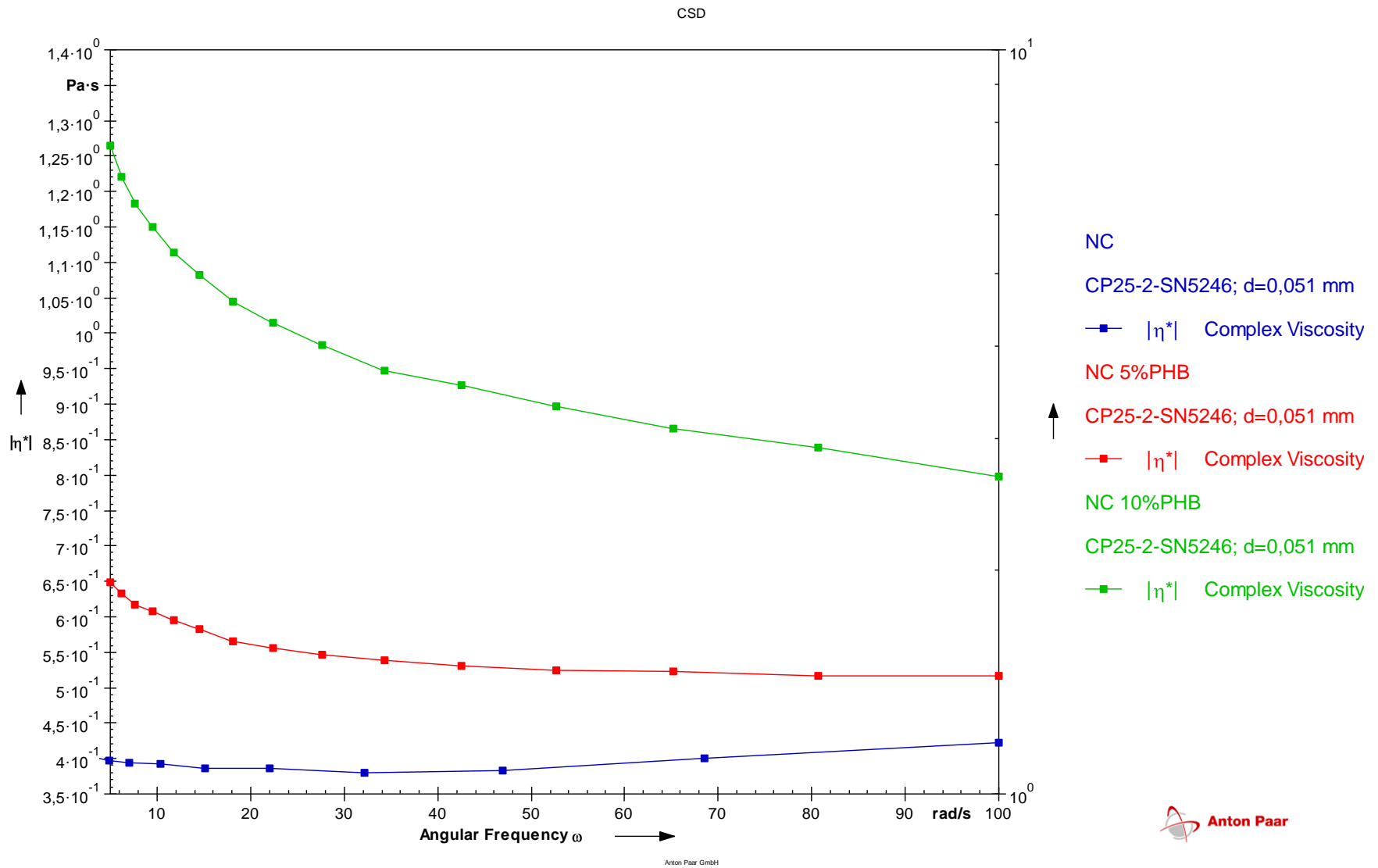
Annexe 10 : Impact des charges sur l'augmentation de la viscosité



Comparaison des formulations chargées à 20% de pigments blancs, avec différents taux de PHB



Comparaison des formulations chargées à 10% de pigments blancs, avec différents taux de PHB



Comparaison des formulations chargées avec différents taux de PHB

Annexe 11: Formulation GE-60/Dicyandiamide

Description de la résine époxy biosourcée

La résine ERISYS GE-60 par CVC Emerald résulte de l'époxydation de sorbitol par de l'épichlorohydrine en milieu basique (Figure 1). Le concurrent Nagase Chemtex (Japon) propose également du sorbitol époxydé. Le sorbitol se trouve à l'état naturel dans des plantes arbustives de type sorbiers ou alisiers, mais sa production industrielle actuelle passe par la transformation de l'amidon (c.f. 2.3.3, partie sur les polyols). Roquette figure parmi les plus grands producteurs de sorbitol, et la production mondiale avoisine les 800 000 MT. (<http://www.starch.dk/isi/glucose/sorbitol.asp>)

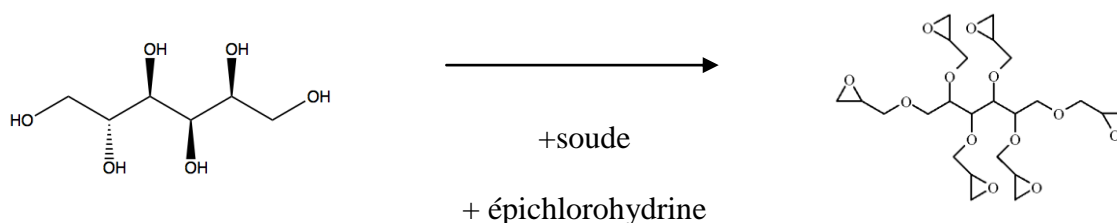


Figure 1 : synthèse de sorbitol époxydé

Le tableau suivant recense quelques propriétés de la résine ERISYS GE-60:

Propriété	NX-2009
Viscosité (Pa.s, 25°C)	8 à 18
Couleur (Gardner)	2
Densité	1,27 à 1.3
EEW (g/mol eq.)	160 à 195
Résidu d'épichlorohydrine (ppm)	max. 50

Tableau 1 : quelques propriétés de ERISYS GE-60, tiré de <http://www.emeraldmaterials.com>

Chaque molécule d'époxy possède en moyenne 2.65 à 3.23 oxiranes. On notera les caractéristiques suivantes de sa structure :

- Structure aliphatique, mais pas de longues chaînes carbonées
- Pas de noyaux aromatiques
- Nombreux moments dipolaires avec les liaisons éthers, car dérivé de polyol

Formulation GE-60/Dicyandiamide

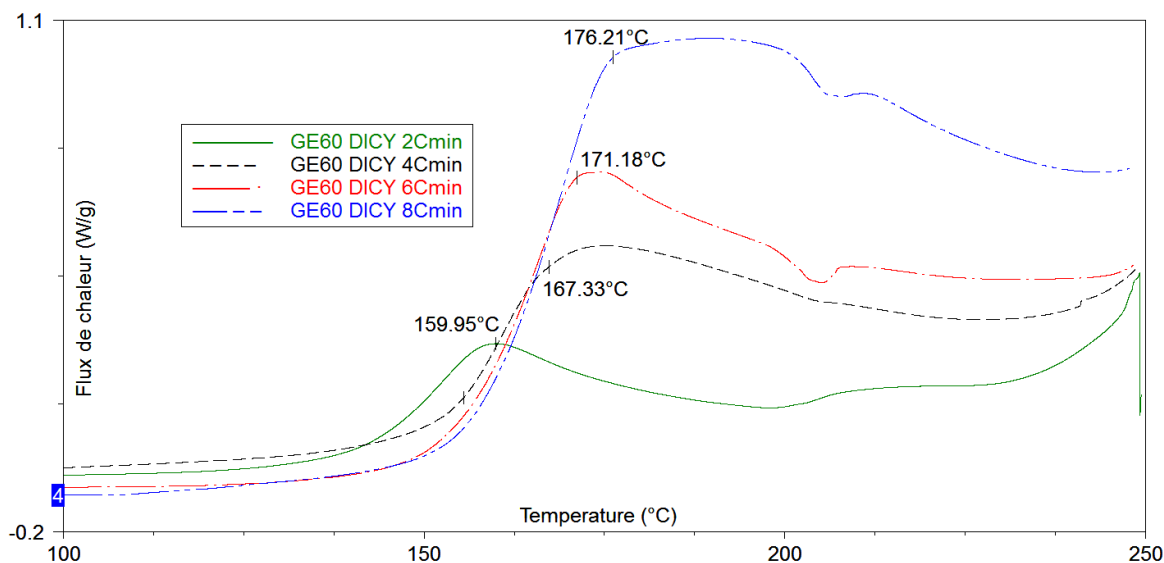
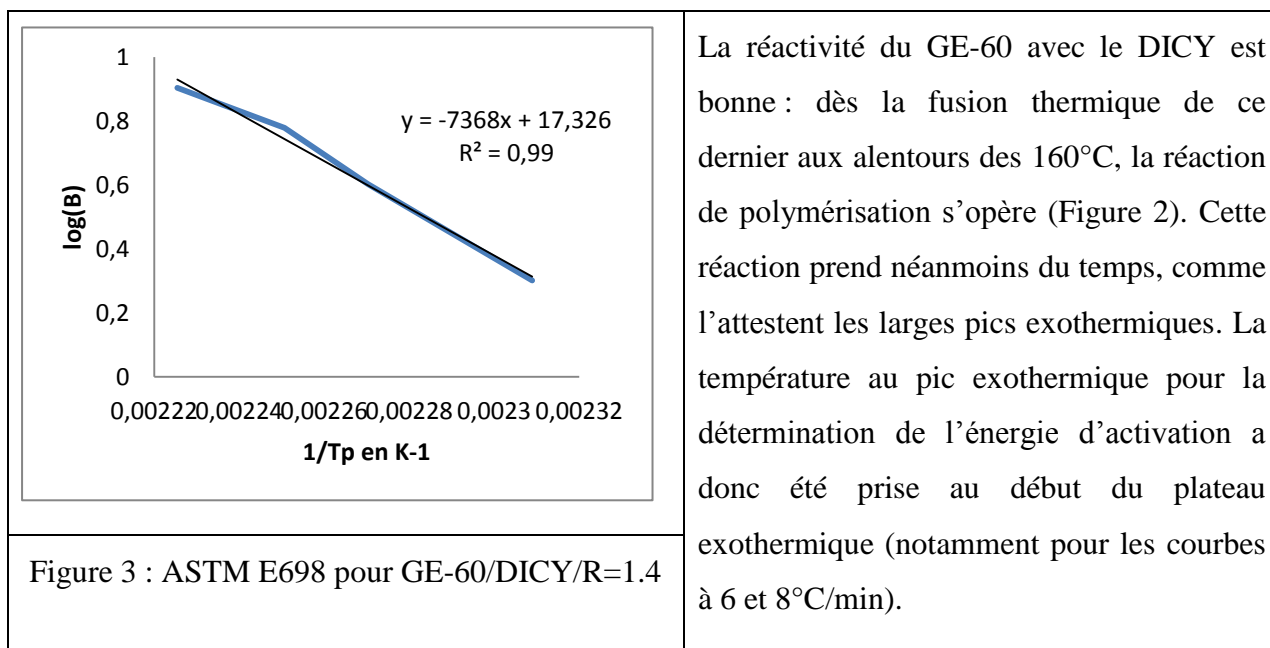


Figure 2 : Courbes DSC, détermination de la température de cuisson et de l'énergie d'activation de la formulation de GE-60/DICY/R=1.4



Ea vaut donc 134.1 kJ/mol (Figure 3), ce qui est similaire aux encres de référence (partie 4.5), et aux vues des explications apportées pour les autres résines époxydes étudiées (partie 4.8 en particulier), la latence exothermique serait due à une polymérisation en deux phases : alkylation du DICY, puis cyclisation du DICY. Cette hypothèse est en accord avec l'étude de la stoechiométrie et du cycle de cuisson sur la dureté de cette formulation (Tableau 2).

		Stœchiométrie			
		R=0,8	R=1	R=1,2	R=1,4
Cycle de cuisson	175°C/40min	6N	6N	5.5N	5N
	185°C/40min	7N	7N	7N	7N
	195°C/40min	7N	7N	7.5N	7.5N

Tableau 2 : Impact du cycle de cuisson et de la stœchiométrie sur la dureté de la formulation GE-60/DICY

Pour un cycle de cuisson à 175°C, l'alkylation est majoritaire, et les films ayant plus d'oxiranes que d'hydrogènes du DICY ($R \geq 1.2$) sont moins durs que les films ayant $R \leq 1$ car leur réseau polymérique est moins dense. A 185°C, la cyclisation survient, et les formulations déficitaires en DICY rattrapent les formulations $R \leq 1$ en termes de dureté. En revanche à 195°C, les formulations $R \geq 1.2$ sont plus dures que celles à $R \leq 1$ car leur réseau, non saturé en DICY et non plastifié, rends possible une cyclisation plus en profondeur du durcisseur. Néanmoins le gain en dureté est faible pour un cycle de cuisson aussi couteux en énergie, et de ce fait le cycle de cuisson 185°C/40min est conservé.

L'étude de la température de cuisson sur le temps de cuisson vient également valider ce choix (Figure 4). Les cinétiques de cuisson de GE-60/DICY/R=1.4 à 185°C ou 195°C sont pratiquement identiques (léger avantage pour 195°C) : temps de cuisson est de 20 minutes, avec la même courbe de dégagement de chaleur (maximum 1.7 W/g).

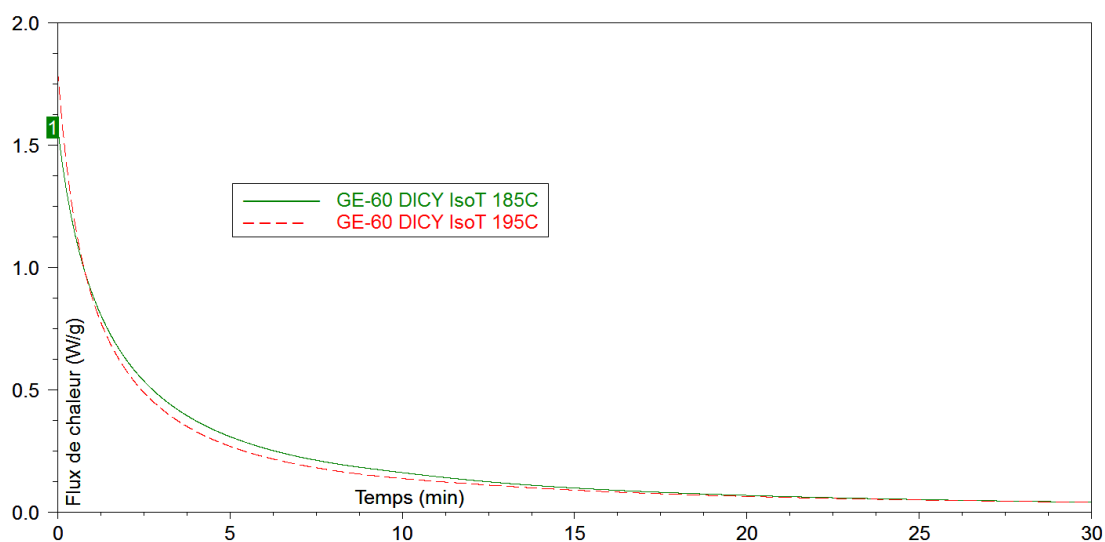


Figure 4 : Courbes DSC, temps de cuisson de GE-60/DICY/R=1.4 à différentes températures

Ainsi la formulation GE-60/DICY/R=1.7, cycle de cuisson 185°C/40min est retenue. Le cycle de cuisson est gardé à 40 minutes pour garantir des résultats optimaux. Les résultats de ses tests éliminatoires sont disponibles dans le tableau suivant (Tableau 3), et sont comparés à ceux d'une formulation à base de DGEBA et de DICY non catalysée (ce qui se rapproche de la composition réelle de l'encre de Ferro).

Formulation	Cycle de cuisson	Scléromètre	Eau	MEK	Adhésion	Aspect	Coloration
GE-60/DICY/R=1.4	185°C	7N	OK	OK	5B	OK	6 à 7
825/DICY/R=1.7	40min	8N	OK	OK	5B	OK	3

Tableau 3 : Résultats des tests éliminatoires pour les formulations GE-60/DICY/R=1.4 et 825/DICY/R=1.7

La formulation GE-60/DICY/R=1.7 présente des caractéristiques exceptionnelles comparativement aux autres encres biosourcées testées : elle allie dureté (7N), résistance à l'eau et au solvant (contrairement à la résine NC-514), une bonne adhésion et un bon aspect de surface. Sa coloration est en revanche proche de la limite du cahier des charges (6 à 7). Elle est ainsi très proche de la formulation de référence à base de DGEBA, en dépit d'une dureté un peu plus faible (1N d'écart) et d'une coloration plus prononcée (3 à 4 points d'écart sur l'échelle de Gardner).

Sa température de transition vitreuse est de 40.63°C, contre 68.42 pour la formulation à base de DGEBA (Figure 5). L'absence de noyaux aromatiques dans la molécule de GE-60 explique cette différence de près de 30°C entre les deux Tg, tout comme l'absence de longues chaînes aliphatiques dans sa structure explique que sa Tg soit beaucoup plus élevée que celles des autres résines époxydes biosourcées (6°C pour NC-514/DICY et proche des 0°C pour les formulations à base de Vikoflex 7190). Ainsi les films à base de GE-60/DICY sont solides à température ambiante et ont de bons résultats au test du scléromètre.

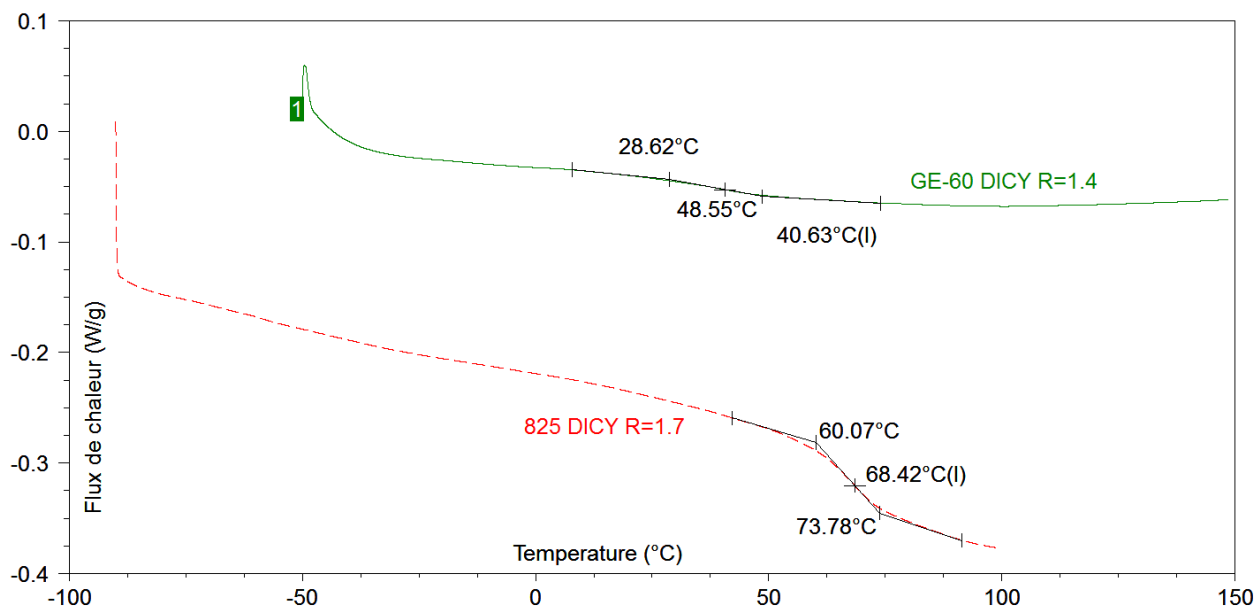


Figure 5 : Courbes DSC, T_g de GE-60/DICY/R=1.4 et 825/DICY/R=1.7

Une analyse plus approfondie de la résistance à l'eau a été menée : après une immersion de 24h dans de l'eau distillée, les films à base de GE-60/DICY ont pris en moyenne $3.2\% \pm 0.4\%$, contre $2.2\% \pm 0.45\%$ pour 825/DICY/R=1.7. Cette affinité plus marquée à l'eau peut être expliquée par les nombreuses liaisons éthers de la molécule de GE-60 : leur polarité favorise la stagnation du solvant polaire qu'est l'eau. En revanche, on notera que l'absence de longues chaînes aliphatiques rend le GE-60 plus résistant à l'eau que le NC-514 ($4.3\% \pm 0.3\%$) : l'absence d'espace entre les monomères complique la stagnation de l'eau. Enfin, on notera que même si le GE-60 est relativement hydrophile, son immersion dans l'eau ne s'accompagne pas d'une baisse de dureté des films résultants.

Ce résultat s'explique par la densité très élevée de son réseau polymérique. En effet, des suites du test de l'extraction Soxhlet (acétone pendant 1j), il est apparu que les films à base de GE-60/DICY/R=1.4 ne perdent que $1.1\% \pm 0.17\%$ de leur masse. En comparaison, 825/DICY/R=1.7 perd en moyenne $2.12\% \pm 0.37\%$. Cette densité très élevée de polymérisation peut s'expliquer par :

- L'absence de chaînes aliphatiques et la présence de nombreux moments dipolaires qui favorisent la cyclisation du DICY.
- La présence de plusieurs oxiranes par molécules de GE-60, qui rend possible un réseau polymérique dense.

Ainsi, même si le réseau polymérique absorbe une quantité d'eau non négligeable, les nombreux ponts de réticulation permettent de garder une forte cohésion des films, d'où la non altération de la dureté après immersion dans l'eau ou un solvant.

Le test de stabilité de GE-60/DICY/R=1.4 s'est avéré positif :

- Pas de gel à température ambiante après un entreposage d'un mois.
- Pas de gel après 4h à 70°C (test du rhéomètre, Figure 6). Comme la formulation est liquide à température ambiante, la question de la chauffe à 70°C des écrans de sérigraphie se pose.

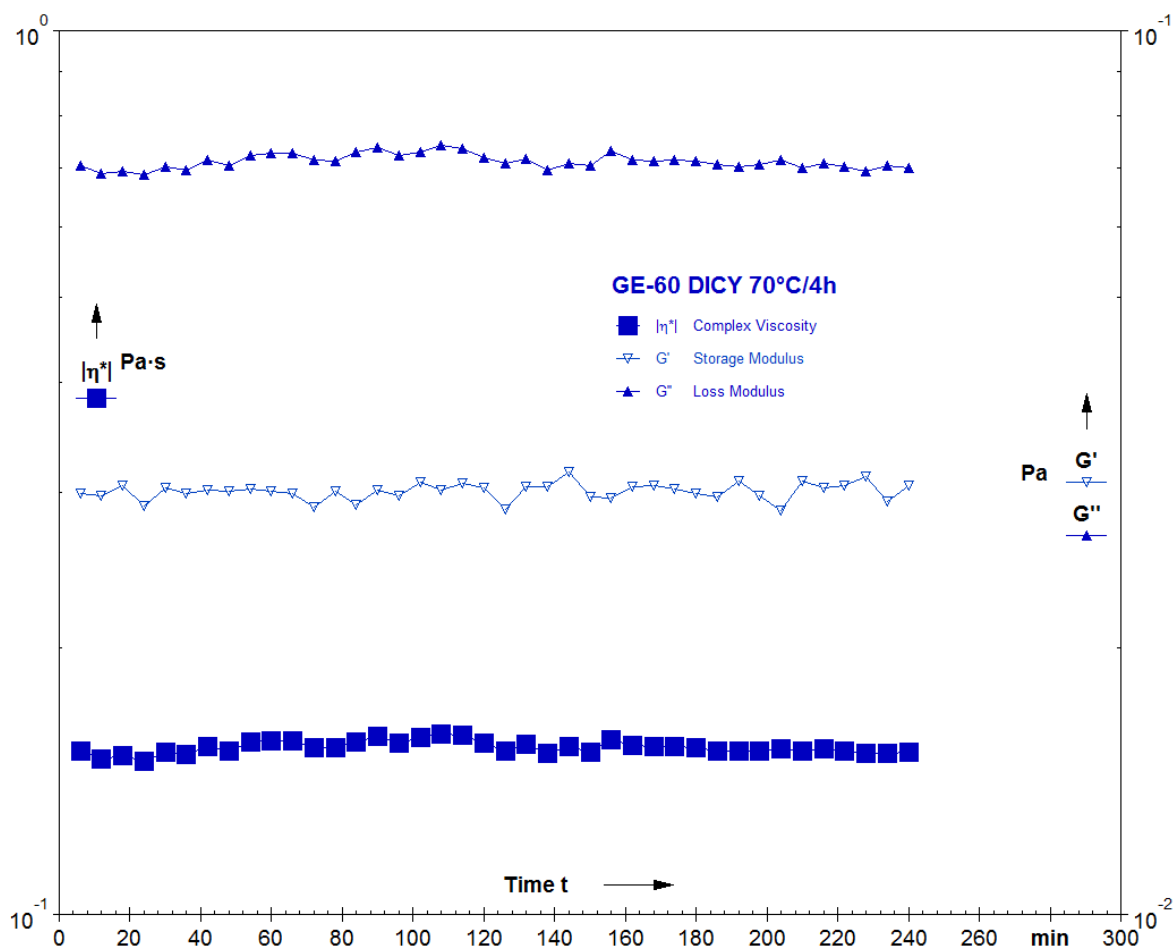


Figure 6 : Courbes DSC, Tg de GE-60/DICY/R=1.4 et 825/DICY/R=1.7

Faute de temps et de matériel disponible, le test TGA se reporte sur les valeurs disponibles dans l'article de Shibata et al. [78]. Le GE-60 aurait une bonne stabilité thermique, avec un début de perte de masse aux alentours des 300°C, et la perte de 50% de sa masse vers

410°C. A basse température, le GE-60 est donc plus stable que le DGEBA, mais l'écart se resserre pour devenir négligeable une fois les 400°C dépassés.

On retiendra de cette formulation des performances nettement supérieures aux autres résines biosourcées testées, et ceux dans tous les critères de discrimination : dureté, réactivité, résistance à l'eau et aux solvants, densité de polymérisation, coloration, etc. Des suites des expérimentations, deux remarques viennent néanmoins nuancer les performances de cette formulation :

- Contrairement aux formulations à base de DGEBA qui cristallisent à température ambiante, les formulations à base de GE-60 restent liquides et une décantation lente des pigments et du dicyandiamide s'opère au cours du temps. Si la formulation est stockée depuis quelques jours, un mélange s'impose donc avant son utilisation pour garantir des performances optimales.
- Il est apparu qu'à la suite d'un long stockage, le dicyandiamide s'agglomère. Si le mélangeage post-utilisation n'est pas assez vigoureux, de grosses particules de DICY se retrouvent dans le film d'encre : ces dernières brunissent (dégradation en mélamine) lors de la cuisson à 185°C et dégradent l'aspect esthétique des dépôts d'encres.

Conjointement à la formulation NC-514/DICY/R=0.8, la formulation GE-60/DICY/R=1.4 se positionne comme une alternative viable aux encres au DGEBA, ce que les tests à l'échelle préindustrielle se chargeront de vérifier.